

- Zur Wechselwirkung der Metalle bei bimetallischen, schalenförmigen Kolloiden -

Synthese von ligandstabilisierten bimetallischen Palladium/Rhodium-
und Platin/Rhodium-Nanoteilchen und deren
Verwendung als Katalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

von Rainer Stahlhut
aus Gelsenkirchen

Gelsenkirchen 2001

Hiermit bestätige ich , die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln
ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben

Rainer Stahlhut

Vorsitzender: Prof. Dr. Rademacher

1. Gutachter: Prof. Dr. Schmid
2. Gutachter: Prof. Dr. Peschel

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2001

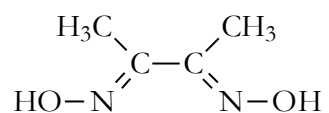
<i>Liste der verwendeten Abkürzungen</i>	<i>IV</i>
1 <i>Einleitung</i>	1
1.1 Definition von Kolloiden	1
1.2 Definition von Clustern	1
1.3 Darstellung von Metallkolloiden	2
1.4 Stabilität von Metallkolloiden.....	3
1.5 Rhodium-Kolloide.....	6
1.5.1 „Full-Shell“-Konzept.....	7
1.6 Bimetallische Kolloide	9
1.7 Katalytische Eigenschaften von Metallkolloiden.....	10
1.7.1 Hydrierung von 2-Hexin.....	12
2 <i>Aufgabenstellung</i>.....	14
3 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>.....	16
3.1 Monometallische Nanopartikel der Platin-Gruppe	16
3.1.1 Unstabilisierte Rhodium-Kolloide.....	16
3.1.2 Unstabilisierte Palladium-Kolloide	25
3.1.3 Unstabilisierte Platin-Kolloide	32
3.1.4 Unstabilisierte Gold-Kolloide	34
3.2 Stabilisierte Nanoteilchen der Platingruppe	38
3.2.1 Stabilisierte Rhodium-Nanoteilchen	42
3.2.2 Stabilisierte Palladium-Nanoteilchen.....	46
3.2.3 Stabilisierte Platin-Nanoteilchen.....	49
3.2.4 Stabilisierte Gold-Nanoteilchen.....	52
3.3 Stabilisierte bimetallische Nanoteilchen der Platinmetallgruppe	55
3.3.1 Bimetallische Nanoteilchen mit Rhodium als inneres Metall.....	56
3.3.2 Bimetallische Au/Rh-Nanoteilchen	57
3.3.3 Bimetallische Pd/Rh-Nanoteilchen.....	61
3.3.4 Elementaranalysen der bimetallischen Pd/Rh-Nanoteilchen	69
3.3.5 Bimetallische Pt/Rh-Nanoteilchen	70

3.4	Katalytische Untersuchungen.....	77
3.4.1	Katalytische Hydrierung von 2-Hexin mit monometallischen Katalysatoren.....	79
3.4.2	Katalytische Hydrierungen mit bimetallic Pd/Rh- und Pt/Rh-Kolloiden.....	88
3.4.3	Einfluss des verwendeten Lösungsmittel auf die Hydrierung.....	102
4	<i>Zusammenfassung.....</i>	106
5	<i>Experimenteller Teil.....</i>	110
5.1	Aparative Hilfsmittel.....	110
5.1.1	Gaschromatograph	110
5.1.2	NMR.....	110
5.1.3	TEM.....	110
5.1.4	Zentrifuge.....	110
5.2	Verwendete Chemikalien.....	111
5.3	Elementaranalysen.....	111
6	<i>Darstellung der Kolloide.....</i>	112
6.1	Synthese von trisulfoniertem Triphenylphosphan (TPPTS) ^[43]	112
6.2	Vorbehandlung der verwendeten Glasgeräte	114
6.3	Synthese von 3,6 nm Rhodium-Kolloiden ^[18]	114
6.4	Synthese eines unstabilisierten Rhodiumsols	115
6.5	Synthese eines unstabilisierten Goldsols.....	115
6.6	Synthese von 25,5 nm Gold-Kolloiden.....	116
6.7	Synthese eines unstabilisierten Palladiumsols.....	116
6.8	Synthese von stabilisierten 18 nm Palladium-Kolloiden.....	117
6.9	Synthese von 8,1 nm Palladium-Kolloiden	118
6.10	Synthese eines unstabilisierten Platinsols.....	118
6.11	Synthese von 3,2 nm Platin-Kolloiden.....	119
6.12	Allgemeiner Syntheseweg der bimetallic Kolloide	120
6.13	Synthese von bimetallic Pt/Rh-Kolloiden.....	121

6.14	Synthese von bimetallic Pd/Rh-Kolloiden.....	121
6.15	Darstellung der verwendeten Katalysatoren ^[18]	122
6.16	Durchführung der Hydrierung von 2-Hexin und 1-Hexen ^[18]	122
7	<i>Literaturangabe</i>	123

Liste der verwendeten Abkürzungen

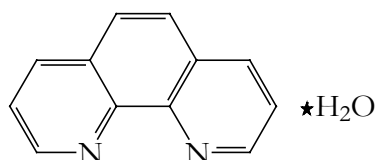
dmg Dimethylglyoxim



HRTEM High Resolution Transmission Electron Microscopy

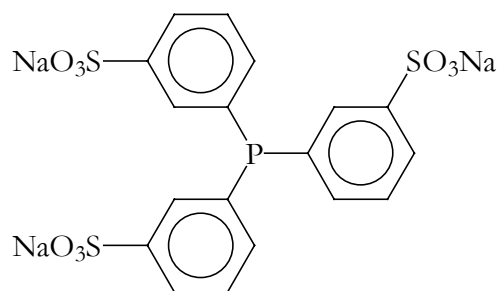
N Anzahl der Kolloidteilchen

Phen o-Phenanthrolin Monohydrat



S Selektivität

TPPTS Natriumsalz der Triphenylphosphantrisulfonsäure



TOF Turnover-Frequency

1 Einleitung

1.1 Definition von Kolloiden

Obwohl auch schon vorher kolloidale Systeme bekannt waren, schuf erst Thomas Graham 1861 den Begriff „Kolloide“^[1] (griech.: kolla = Leim und eidos = Form, Aussehen). Er fasste jene Stoffe als Kolloide auf, die in wässriger Lösung nicht oder nur sehr langsam durch dichte Membranen diffundieren und sich durch diese Eigenschaft stark von den sogenannten „Kristalloiden“ unterscheiden. Da er als Bedingung für diese Eigenschaft eine besondere Art der Aggregation der Materie postulierte, kann Graham als Begründer der wissenschaftlichen Kolloidchemie gelten.

Erst die rapide Entwicklung der experimentellen Analytik in der ersten Hälfte des vorherigen Jahrhunderts ermöglichte eine umfangreiche Datensammlung über die Eigenschaften kollid-disperser Systeme. Dabei wurde der Kolloidbegriff einem stetigen Bedeutungswandel unterzogen. Heute bezeichnet man als Kolloide solche Teilchen, deren charakteristische Größe zwischen 10 nm und 1 µm liegt und die weitestgehend polydispers und polyform sind.

1.2 Definition von Clustern

Bei der Betrachtung von immer kleineren Kolloidteilchen, die nur noch einige hundert Atome enthalten, kommt man in den Grenzbereich der Metallcluster. Diese unterscheiden sich von den Metallkolloiden derart, dass sie sich im Idealfall aus einheitlichen Molekülverbindungen aufbauen, also keinerlei Größenverteilung aufweisen. Immer wieder wurde versucht, den Clusterbegriff genauer bzw. enger zu fassen. Nach G. Schmid^[2] sind Cluster Moleküle, die mindestens drei Metallatome

enthalten, von denen jedes mit mindestens zwei anderen der Gruppe direkt chemisch verknüpft ist.

Die Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metallcluster erscheint deshalb so sinnvoll, da sie einen Zwischenzustand auf dem Weg vom Bulkmetall, das durch das Bändermodell beschrieben werden kann, zum Komplex, welcher diskrete Molekülorbitale enthält, darstellt. Durch die Einbeziehung von großen Teilchen mit mehr als tausend Atomen, etwa den von Mäthack^[3] synthetisierten sieben- und achtschaligen Palladium-Clustern, ist die Abgrenzung von den Kolloiden über die Anzahl der Atome bzw. der Größenverteilung zumindestens sehr fragwürdig geworden, da diese Teilchen ebenfalls eine Größenverteilung von ungefähr 10 % aufweisen können und der Übergang Cluster → Kolloid äußerst fließend verläuft. Es bietet sich daher an, bei Teilchen, die eine Standardabweichung von mehr als drei und weniger als fünf Atomlagen besitzen allgemein von Nanoteilchen zu sprechen. Bei einer geringeren Standardabweichung liegen dann Cluster, bei einer größeren Abweichung Kolloide vor.

1.3 Darstellung von Metallkolloiden

Bei der Darstellung von Kolloiden kann man zwei grundlegende Synthesewege unterscheiden: Den Aufbau ausgehend von makroskopischen oder mikroskopischen Teilchen und den Aufbau aus Atomen oder Molekülen. Bei der ersten Methode muss eine Verkleinerung auf physikalischem oder chemischem Weg vorgenommen werden^[3]. Im Fall von Metallkolloiden bietet sich die Dispersionsmethode, bei der größere Partikel, z.B. durch elektrische Zerstäubung von Metallelektroden, in Wasser dispergiert werden^[4], zur Verkleinerung makroskopischer Teilchen an. Die Kondensation von atomaren Bausteinen wird z.B. durch die sogenannte

Reduktionsmethode erreicht, bei der Metallkationen in Lösung zu Atomen chemisch reduziert werden.

Der Vorteil der chemischen Reduktion von Metallsalzen in Lösung liegt in der Erzeugung von Metallkolloiden mit engerer Größenverteilung.

1.4 Stabilität von Metallkolloiden

Bei der Betrachtung der Stabilität von Metallkolloiden muss zwischen zwei verschiedenen Kolloidarten unterschieden werden: Kolloide, die durch die Zugabe spezieller Liganden stabilisiert werden und „nackte“ Kolloide, die nur durch in der Lösung vorhandene Ionen geschützt werden. Ungeschützte Metallkolloide sind kinetisch instabil und neigen daher sehr stark dazu, durch Alterung oder Koagulation einen stabilen Zustand zu erreichen. Die Alterung ist ein natürlicher Prozess, bei dem sich durch Aufwachsen von Atomen die Größe der kolloidalen Teilchen langsam ändert und grobdisperse Systeme entstehen. Die Geschwindigkeit des Alterungsprozesses eines kolloidalen Systems kann mit folgender Formel erfasst werden.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{qDc_0}{\gamma} \left(\exp\left[\frac{\gamma}{f(r_1)RT}\right] - \exp\left[\frac{\gamma}{f(r_2)RT}\right] \right) \quad (1)$$

mit γ = Oberflächenspannung
 c_0 = Löslichkeit der makroskopischen Phase
 r_1, r_2 = Radien der kolloidalen Teilchen
 D = Diffusionskoeffizient

Aus dieser Formel folgt, dass ideale, absolut monodispere Kolloide nicht altern, da die beiden Terme in der Klammer gleich groß werden und sich gegenseitig aufheben. Tatsächlich kann man beobachten, dass Teilchen mit einer sehr engen Größenverteilung sehr viel langsamer altern als

Kolloide, die eine breitere Größenverteilung aufweisen. Da die Alterungsgeschwindigkeit von der Löslichkeit und dem Diffusionskoeffizienten der makroskopischen Phase abhängt, erhöht eine Temperaturersteigerung oder ein Elektrolytzusatz die Alterungsgeschwindigkeit.

Im Gegensatz zum Alterungsprozess von Kolloiden besteht die Koagulation aus einer reversiblen Zusammenballung einzelner Kolloide, wobei die Größe der einzelnen Teilchen erhalten bleibt. Erst wenn eine Rekristallisation oder eine Sinterung auftritt, ist die Koagulation irreversibel. Die Koagulationsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Stoßzahl der einzelnen Teilchen. In wässrigen Systemen ist auch die Art, Wertigkeit und Konzentration von Elektrolyten von entscheidender Bedeutung. Dispersionskolloide tragen Oberflächenladungen in Form von Helmholtz'schen Doppelschichten. Dadurch wird eine elektrostatische Abstossung der einzelnen Teilchen untereinander erzeugt. Ist diese Abstoßungskraft größer als die Summe der unterschiedlichen Anziehungskräfte (v.d. Waals, Dipol-Dipol) kommt es zu keiner Koagulation. Anwesende Elektrolyte beeinflussen diese elektrostatische Abstoßungskraft, indem sie die Oberflächenladung vergrößern oder verkleinern oder Ein- bzw. Aussalzeffekte durch eine Strukturbrechung oder -erhöhung des Wassers erzeugen.

Abbildung 1 stellt den oben geschilderten Sachverhalt grafisch dar:

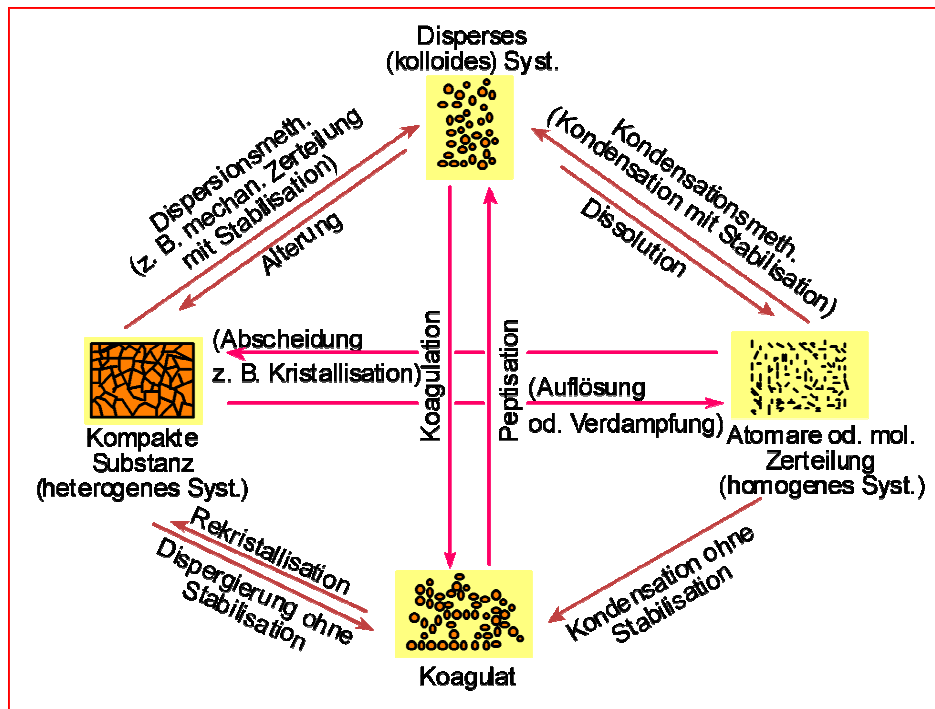


Abbildung 1: Grafische Darstellung der Entstehung und Zerstörung eines kolloidalen Systems^[5]

Die DLVO-Theorie (Derjagin, Landau, Verway, Overbeek) fasst die wichtigsten abstoßenden (elektrostatische Wechselwirkungen) und anziehenden (van-der-Waals-Anziehung) Kräfte zusammen und bietet so eine Möglichkeit, die Stabilität eines kolloidalen Systems gegenüber Koagulation mittels einfacher Modellrechnungen zu ermöglichen^[3,6,7,8].

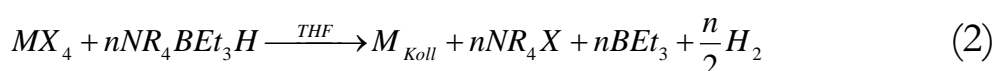
Durch die Zugabe spezifischer Liganden können kolloidale Teilchen stabilisiert werden. Dies kann z.B. durch die Anlagerung der kolloidalen Teilchen an ein Schutzmolekül und damit die räumliche Trennung der kolloidalen Partikel erreicht werden (Einsatz von Polymeren bei der Rhodium-Kolloid-Synthese). Eine andere Möglichkeit ist, dass Liganden sich an der Oberfläche des Kolloids anlagern und es so wirksam umhüllen, sodass eine Koagulation verhindert wird.

1988 gelang es in der Arbeitsgruppe von G. Schmid erstmals, ein durch monosulfoniertes Triphenylphosphan stabilisiertes Gold-Kolloid einer definierten Größenverteilung zu isolieren und wieder in Lösung zu

bringen^[9]. Im gleichen Jahr konnte ein Rhodium-Kolloid durch den Einsatz von $\text{O}=\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ als Ligand isoliert werden^[10].

1.5 Rhodium-Kolloide

1917 und 1925 reduzierten Paal^[11] sowie Gutbier und Leutheusser^[12] $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit Hydrazinhydrat und Gummi-Arabicum als Ligand. So synthetisierten sie das erste Rhodium-Kolloid, welches sich allerdings nicht als mehrmals redispergierbar erwies. Spätere Arbeitsgruppen verwendeten synthetische Polymere, z.B. Polyvinylalkohol^[13,14] und Stearyltrimethylammoniumchlorid^[15] als Stabilisatoren für wässrige Rhodiumsole. Aber sowohl diese Sole, als auch die aus Mikroemulsionen hergestellten Rhodium-Kolloide erwiesen sich als nicht isolier- und redispergierbar. Bönnemann et. al.^[16] entwickelten eine Methode zu Herstellung von redispergierbaren Kolloiden der sechsten bis elften Nebengruppe des PSE aus den entsprechenden Metallhalogeniden. Das Reduktionsmittel Tetra-alkylammoniumhydrotriorganoborat fungiert gleichzeitig als Stabilisator:



mit $\text{R} = \text{Alkyl der Kettenlänge C}_4 \text{ bis C}_{20}$

$\text{X} = \text{Cl, Br}$

$n = 2, 3$

An der negativ polarisierten Metalloberfläche lagern sich die, während der Reduktion entstandenen, Tetraalkylammonium-Ionen an und schützen das Kolloid so vor Koagulation.

Erst Lantermann^[17] gelang 1995 die Synthese von charakterisierten, isolier- und redispergierbaren Rhodium-Kolloiden, indem er

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von Na-Citrat mit H_2 im Autoklaven bei 30 bar reduzierte und mit TPPTS stabilisierte. 1997 gelang es in der Arbeitsgruppe von G. Schmid^[18], Rhodium-Kolloide bei Normalbedingungen mit Ethanol als Reduktionsmittel und TPPTS als Ligand, darzustellen.

1.5.1 „Full-Shell“-Konzept

Betrachtet man größere ligandstabilisierte Nanoteilchen so fällt auf, dass Cluster/Kolloide mit einer bestimmten Anzahl an Metallatomen gehäuft auftreten. Diese sogenannten „magischen“ Zahlen und die daraus resultierende besondere Stabilität lässt sich am besten mit dem „full-shell“-Konzept erklären. Durch eine maximale Wechselwirkung der Metallatome untereinander versuchen die einzelnen Nanoteilchen ein Energieminimum zu erreichen. Diese Bedingung ist am besten erfüllt, wenn dichtest-gepackte Metallatome in Kuboktaedersymmetrie vorliegen, da so eine Minimierung der Zahl der Oberflächenatome erreicht wird. Ein solches Nanoteilchen baut sich also aus einer bestimmten Anzahl von abgeschlossenen Schalen („Full-Shell“) auf. Die Zahl N der Metallatome die für ein Nanoteilchen mit abgeschlossener Schale benötigt wird, lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$N = 1 + \sum_{n=1}^i 10n^2 + 2 \quad (3)$$

n = Anzahl der Schalen

Ein einschaliger Cluster besitzt demnach 13 Atome ($1+12$), ein zweischaliger Metallcluster 55 ($1+12+42$) Metallatome usw.

Abbildung 2 führt die Struktur von 1- bis 5 schaligen full-shell-Clustern mit einigen Beispielen an:

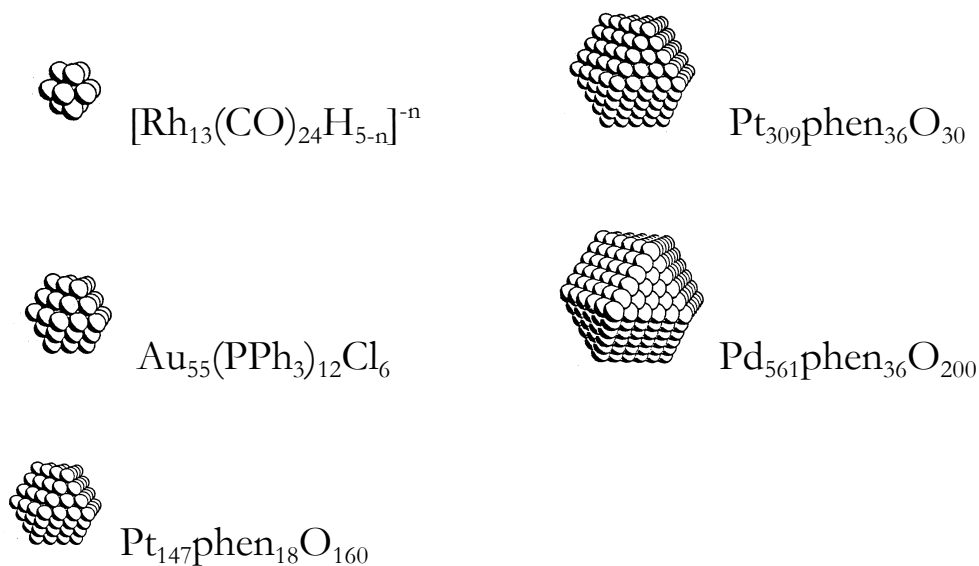


Abbildung 2 : Beispiele von 1- bis 5-schaligen full-shell-Clustern

Sowohl bei kleinen Clustern als auch bei sehr großen Kolloiden sind viele Ausnahmen von der dichtesten Kugelpackung zu beobachten. Bei kleinen Clustern sind mehrere Strukturen denkbar, die praktisch den gleichen oder einen ähnlichen Energieinhalt besitzen wie die dichteste Kugelpackung. Im Falle von sehr großen Kolloiden ist der Energiegewinn, der durch eine abgeschlossene Schale erzielt wird, so gering, dass auch in diesem Fall andere Strukturen mit einem vergleichbaren Energieinhalt realisiert sind. In Abbildung 3 sind einige Beispiele für die Strukturvielfalt, die bei kleinen Clustern auftritt, angeführt.

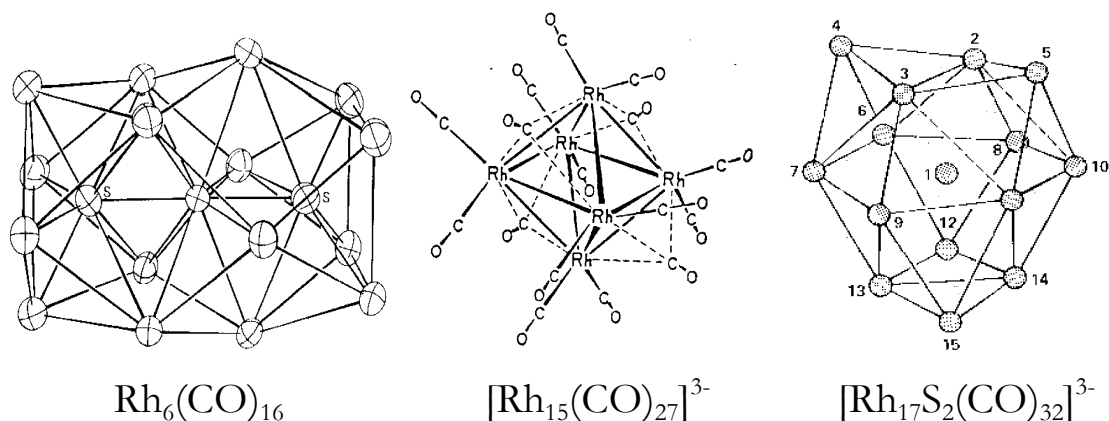


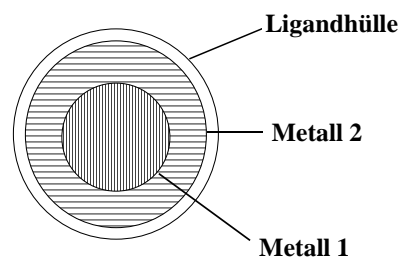
Abbildung 3: Von dem „full-shell“-Konzept abweichende Strukturen einiger kleiner Rhodiumcluster

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ besitzt eine oktaedrische Struktur. Im $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ und im $[\text{Rh}_{17}\text{S}_2(\text{CO})_{32}]^{3-}$ sind die Carbonylgruppen nicht eingezeichnet, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen. Im Rhodiumcluster $[\text{Rh}_{13}\text{H}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$, mit einer kubisch-dichtesten Packung ist dagegen das „full-shell“-Konzept erfüllt.

1.6 Bimetallische Kolloide

Bei den bimetallichen Kolloiden können zwei Arten unterschieden werden: Die legierungsartigen bimetallichen Kolloide zeichnen sich durch eine Durchmischung der beiden Metalle aus. Die Durchmischung entspricht dem Verhältnis der beiden Metalle in der Legierung.

Schalenförmig oder schichtweise aufgebaute Nanoteilchen weisen eine Struktur auf, bei der ein Metallkern einer Metallart von einer Schale eines anderen Metalls umgeben ist. Das ganze Nanoteilchen wird dann durch eine Ligandhülle vor der Koagulation und dem Altern geschützt (Schema 1).



Schema 1: Darstellung eines bimetallichen Nanoteilchens mit schalenförmigem Aufbau

Zsigmondy^[38] führte erstmals 1906 eine Methode zur Teilchenvergrößerung von Goldkolloiden durch indem er die schon

vorhandenen Kolloidpartikel als Keime bei einer weiteren Reduktion benutzte. Bei der Keim-Wachstums-Methode, die auch auf bimetallische Synthesen angewandt werden kann, laufen zwei konkurrierende Reaktionen ab. Zum einen die spontane Keimbildung, zum anderen das Aufwachsen des reduzierten Metalls auf die in der Lösung schon vorhandenen Keime. Abhängig von der Bereitschaft, Keime zu bilden und der Keimbildungsgeschwindigkeit, wächst das zweite Metall entweder auf die vorhandenen Nanoteilchen auf, oder bildet ein zweites monometallisches Kolloid in Lösung. Die Tendenz und die Geschwindigkeit, mit der eine spontane Keimbildung stattfindet, ist in erster Linie von dem eingesetzten Metall und dem gewählten Reduktionsmittel abhängig. So wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Keimwachstums beim Einsatz von Hydroxylammoniumchlorid so groß, dass das zweite Metall ausschließlich auf den vorhandenen Keimen aufwächst. Andere Reduktionsmittel zeigen eine sehr geringe Neigung, Keime in Lösung zu bilden, oder besitzen eine derart kleine Reduktionsgeschwindigkeit, dass immer nur ein sehr geringer Prozentsatz des zweiten Metalls reduziert in Lösung vorliegt. Da Keime des ersten Metalls in sehr großem Überschuss vorhanden sind, ist die Wahrscheinlichkeit eines Aufwachsens des zweiten Metalls sehr groß.

Ein Kontakt der beiden Metalle findet ausschließlich an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale statt. Durch den begrenzten Kontakt der beiden Metalle sind schalenförmige, bimetallische Kolloide besonders interessant für die Untersuchung der Wechselwirkungen der Metalle zueinander.

1.7 Katalytische Eigenschaften von Metallkolloiden

Übergangsmetallkatalysatoren spielen eine sehr wichtige Rolle in weiten Bereichen der chemischen Technik. So sind sie z.B. unersetzlich bei der

Alken-Metathese, Olefin-Oxidation, der Hydrierung von Alkenen, dem Fischer-Tropsch-Verfahren und bei unzähligen weiteren Synthesen. Die Verwendung von Metall-Nanoteilchen ist eine weitere wichtige Entwicklung in der Katalyse. Gerade ihre Stellung zwischen den Komplexverbindungen und dem Bulkmetall könnte Katalysen ermöglichen, die mit den bisher bekannten Katalysatoren nicht oder nur unbefriedigend durchgeführt werden können^[22]. In der homogenen Katalyse konnten diese Erwartungen bis heute nicht erfüllt werden, da die Nanoteilchen sich meist in der Reaktionslösung zersetzten. Außerdem erweist sich eine Bestimmung der katalytisch aktiven Zentren als sehr schwierig. Um eine Stabilisierung der Nanoteilchen, auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen, zu erreichen, bietet sich die heterogene Katalyseführung an. Dabei wird das eingesetzte Kolloid auf unterschiedlichen Trägermaterialien fixiert. Daraus ergeben sich aber charakteristisch niedrigere Aktivitäten und schlechtere Selektivitäten als bei der homogenen Katalyse. Die Vorteile der heterogenen gegenüber der homogenen Katalyse sind zum einen die höhere Belastbarkeit und damit eine längere Verwendungszeit, zum anderen die leichtere Abtrennung des Katalysators von den Produkten.

Da freie Koordinationsstellen die Grundvoraussetzung für katalytisch aktive Systeme sind, können bei der heterogenen Katalyse nur die Oberflächenatome katalytisch wirksam werden. Dies ist sehr wichtig im Hinblick auf die Untersuchung von schalenförmigen, bimetallischen Katalysatoren. Durch den Vergleich von monometallischen mit den analogen schalenförmigen, bimetallischen Katalysatoren, bei einfachen und gut untersuchten katalytischen Reaktionen ist es möglich, einen eventuellen Einfluss des inneren Metall auf die äußere Metallschicht zu erkennen.

1.7.1 Hydrierung von 2-Hexin

Die meisten Übergangsmetalle katalysieren die Hydrierung von Alkenen und Alkinen. Daher stellen sie eine wichtige Möglichkeit zur Erfassung der katalytischen Eigenschaften von neuartigen Verbindungen dar. Aus diesem Grund sind durch Übergangsmetalle katalysierte Hydrierungen auch die mechanistisch am besten untersuchten Reaktionen.

1989 stellten Ulan und Maier^[23] einen Mechanismus für die Hydrierung von 2-Hexin an Palladium-Folien vor, der, wie Arbeiten der Arbeitsgruppe G. Schmid bestätigten, auch auf andere Metalle der Platingruppe übertragen werden kann.

Die Struktur (1a) in Abbildung 4 stellt das adsorbierte 2-Hexin dar, (8) entspricht der Bindung von einem Wasserstoffatom an das adsorbierte 2-Hexin, während bei Struktur (2) ein zweites Wasserstoffatom gebunden wurde und die Verbindung desorbiert ist. (2a) stellt das adsorbierte cis-2-Hexen dar, das unter Aufnahme eines Wasserstoffatoms zu (10) reagiert. Die Aufnahme eines weiteren Wasserstoffatoms führt schließlich zu Hexan (4).

Ulan und Maier^[23] postulierten, dass der Übergangszustand (8) durch einfache Wechselwirkung des noch vorhandenen π -Systems mit der Metalloberfläche in die Spezies (9) übergehen kann, welche keinerlei stereochemische Information mehr enthält.

Da das chemisorbierte Molekül in (9) achiral ist, sind alle Bindungsmöglichkeiten äquivalent, und durch Addition eines weiteren Wasserstoffatoms an einer der

beiden Seiten kann entweder (2a) und anschließend cis-2-Hexen (2) gebildet werden, oder aber die Addition kann über (3a) zu trans-2-Hexen (3) führen.

Die Addition zweier Wasserstoffatome an (9) führt zu (10) und schließlich zu Hexan (4).

3-Hexen wird durch Umlagerungsreaktionen gebildet, wie sie in der organischen Chemie bekannt sind.

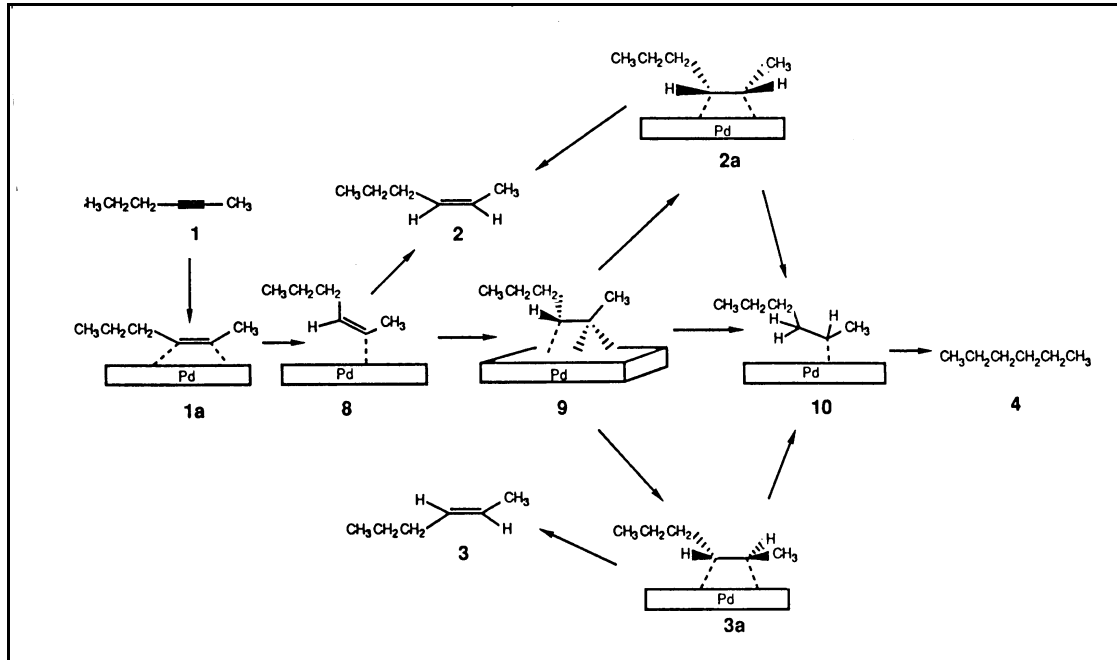


Abbildung 4: Katalytische Hydrierung von 2-Hexin an Palladium-Folien entsprechend ULAN und MAIER

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss eines inneren Metalls auf ein äußeres Metall in schalenförmig aufgebauten bimetallicen Nanoteilchen untersucht werden. Da die Systeme Au/Pd, Pd/Au, Au/Pt und Pt/Pd bereits sehr gut untersucht worden sind^[24], bot sich eine Einbeziehung von Rhodium als elektropositiveres, in diesem Zusammenhang noch nicht untersuchtes, Edelmetall der Platingruppe an. Deshalb gliedert sich diese Arbeit in drei Teile:

Synthese monometallischer Nanoteilchen von Gold, Palladium, Platin und Rhodium

Synthese bimetallicer Au/Rh-, Pd/Rh- und Pt/Rh-Nanoteilchen

Untersuchung der katalytischen Eigenschaften

Die erhaltenen Nanoteilchen sollten mittels geeigneter Liganden stabilisiert und in fester, lösungsmittelfreier Form isoliert werden. Dabei mussten sie folgende Bedingungen erfüllen:

- weitestgehende Monodispersität
- ähnliche mittlere Größe
- hohe Luftstabilität
- gute Löslichkeit in wässrigen Systemen

Im dritten Teil der Arbeit sollen die synthetisierten Nanoteilchen redispergiert und auf einem geeigneten Trägermaterial fixiert werden, um als Katalysator zum Einsatz zu kommen. Die katalytischen Untersuchungen sollen durchgeführt werden, um folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Einfluss der Liganden auf die Katalyse
- Unterschiede im katalytischen Verhalten zwischen den monometallischen und den entsprechenden bimetallicen Nanoteilchen
- Abhängigkeit des katalytischen Verhaltens von der Schichtdicke des äußeren Metalls

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die katalytische Aktivität und Selektivität der verwendeten Nanoteilchen anhand der Hydrierung von 2-Hexin untersucht.

Diese Hydrierungsreaktion wurde gewählt, da sie zu den am besten untersuchten katalytischen Reaktionen gehört und damit ausreichend Datenmaterial vorliegt, um eine Vergleichbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse zu gewährleisten.

3 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von den schon bekannten Systemen Au/Pd, Au/Pt und Pt/Pd sollte der Einfluss eines inneren Metalls auf ein äußeres Metall in bimetallichen, schalenförmigen Kolloidteilchen, unter besonderer Berücksichtigung von Rhodium, untersucht werden.

Rhodium ist in diesem Zusammenhang besonders interessant, da es als einziges Edelmetall der Platingruppe noch nicht eingehend untersucht worden ist.

Im folgenden werden zunächst einmal die Synthesen der unstabilisierten, monometallischen Kolloide aufgeführt.

3.1 Monometallische Nanopartikel der Platin-Gruppe

3.1.1 Unstabilisierte Rhodium-Kolloide

Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Reduktionsmitteln zur Synthese von Rhodiumkolloiden bekannt. Einige der am häufigsten gebrauchten Reduktionsmittel sind molekularer Wasserstoff^[25,26,27], Hydrazin^[25] und Alkohole^[28]. Als Rhodiumverbindung wurde fast ausschließlich $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ verwendet^[29]. $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kann aber mit keinem der oben genannten Reduktionsmittel unter milden Bedingungen (Normaltemperatur und Atmosphärendruck) reduziert werden. Dieser Befund wurde in der Dissertation von Lantermann^[29] bestätigt. Lantermann konnte eine Reduktion nur im Autoklaven unter erhöhten Druck und hoher Temperatur durchführen. Da eine Zielsetzung dieser Arbeit die Synthese von monometallischen sowie bimetallichen Kolloiden unter milden Bedingungen und geringem apparativen Aufwand war, schloss sich eine Verwendung von $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aus. Als Edukt zur Gewinnung von Rhodiumkolloiden wurde daraufhin Rhodium(II)-acetat verwendet. Diese Verbindung weist einige Eigenschaften auf, die sie für

eine Reduktion geeignet erscheinen lassen. Zum einen liegt Rhodium hier in der Oxidationsstufe II und nicht in den stabileren Oxidationsstufen I oder III vor. Rhodium(II)-Verbindungen sollten eine ausgeprägtere Tendenz zur Veränderung ihrer Oxidationszahl haben und damit unter milderen Bedingungen reduziert werden können. Zum anderen liegt im Rhodium(II)-acetat bereits eine Rhodium-Rhodium-Bindung als mögliche Keimzelle für die Kolloidbildung vor. Im $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilden die vier Acetate eine käfigartige Struktur um die Rhodium-Rhodium-Bindung. Laut Berechnungen von Norman und Kolari^[30] liegt trotz des sehr kurzen Bindungsabstands von $0,239 \text{ nm}^{[31]}$ eine Rhodium-Rhodium-Einfachbindung vor. Der außergewöhnliche Bindungsabstand ist nach dieser Untersuchung auf den Acetat-Käfig zurückzuführen.

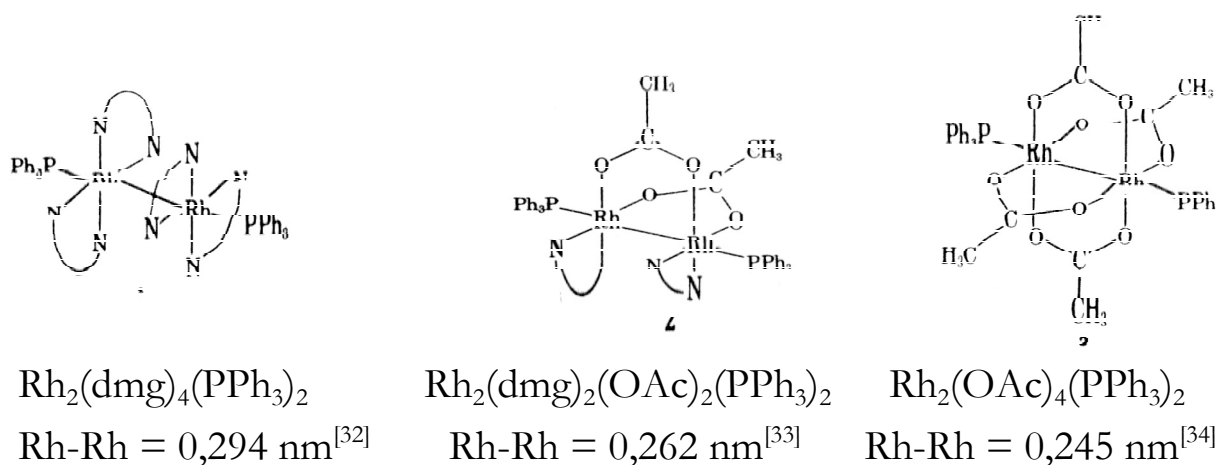


Abbildung 5: Beispiele für die Auswirkung der Ringspannung auf den Rh-Rh-Bindungsabstand^[30]

Der gegenüber einer normalen Rh-Rh-Einfachbindung um $0,02 \text{ nm}$ erweiterte Bindungsabstand in **1** ist sicherlich auf die Abstoßung der beiden parallel stehenden dmg-Liganden zurückzuführen. In **2** wird diese Abstoßung durch überbrückenden Acetate mehr als kompensiert. Bei **3** ist die sterische Spannung des Acetatkäfigs voll ausgebildet und bewirkt

eine deutliche Bindungsverkürzung. Diese sterische Spannung sollte ebenfalls eine erhöhte Reaktivität bewirken.

Die apparativ durchführbaren Synthesen zur Darstellung von Rhodium(II)-acetat weisen alle eine Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Rhodiummenge, von weniger als 35 % auf. Aus wirtschaftlichen Gründen scheiden diese Synthesen als Quelle für das benötigte Rhodium(II)-acetat aus.

Das käuflich erhältliche Rhodium(II)-acetat wies aber, abhängig von der jeweils benutzten Charge, erhebliche Unterschiede in der Farbe auf. Durchgeführte Elementaranalysen ergaben, dass es sich bei dem käuflich erhältlichen Rhodium(II)-acetat um eine Mischung von Rhodium(II)-acetat und Rhodium(II)-acetat dihydrat in unterschiedlichen Verhältnissen handelte.

Um ein unterschiedliches chemisches Verhalten genauer zu untersuchen und um das geeignete Rhodium(II)-acetat zu ermitteln wurde sowohl das wasserfreie Rhodium(II)-acetat als auch das Dihydrat in Vorversuchen verwendet. Beim Lösen im wässrigen Medium unterschieden sich die beiden Verbindungen deutlich. Während das Rhodium(II)-acetat dihydrat in Wasser eine blaue Lösung ergab, war eine wässrige Lösung des wasserfreien Rhodium(II)-acetat grün gefärbt. Dies deutet daraufhin, dass die beiden Stoffe in unterschiedlichen Strukturen in Wasser vorliegen. Um eventuelle Unterschiede im chemischen Verhalten von Rhodium(II)-acetat und Rhodium(II)-acetat dihydrat zu ermitteln, wurden beide Spezies für die durchgeführten Reduktionen eingesetzt, Als erstes wurde sowohl eine wässrige Lösung von $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als auch eine wässrige Lösung von $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ mit Hydrazin reduziert. In beiden Fällen erfolgte eine spontane Reduktion zu Bulkmetall. Auch die Zugabe von verschiedenen externen Liganden konnte ein Ausfallen des Rhodiummetalls nicht verhindern. Wird eine wässrige Lösung von $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von Trinatriumcitrat mit Wasserstoff

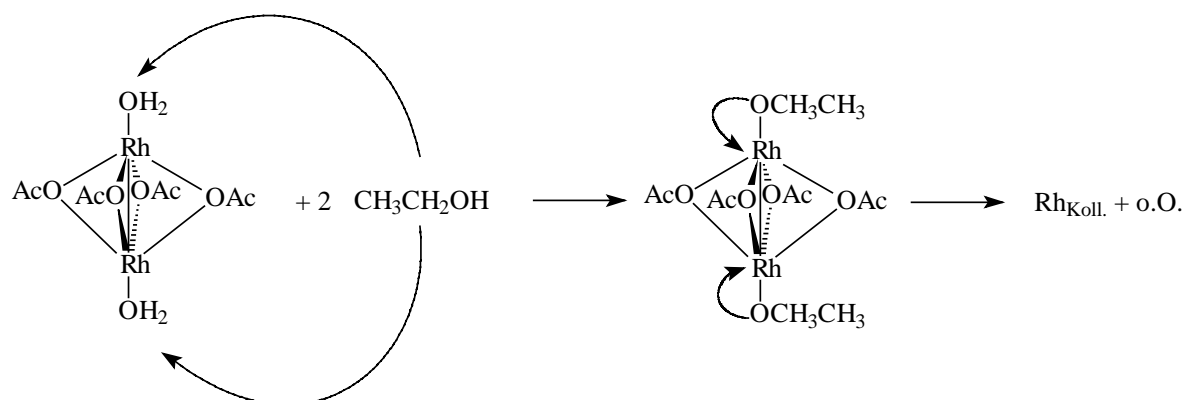
unter Normaldruck umgesetzt, kann keine Reduktion beobachtet werden. Lediglich beim Einsatz von $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ färbte sich die dunkelgrüne Lösung bei einer erhöhten Reaktionstemperatur nach ca. 24 Stunden an der Oberfläche etwas dunkler. Diese Verfärbung der Reaktionslösung vertiefte sich aber nicht im weiteren Verlauf der Reaktion. Die leichte Verfärbung der Lösung deutet auf eine beginnende Reduktion hin.

Dies beweist, dass der Acetat-Käfig und die trans-ständigen H_2O -Liganden eine Anlagerung des Wasserstoffs und damit eine Reaktion verhindern. Sind die trans-ständigen H_2O -Liganden nicht vorhanden, kann der Wasserstoff an diesen Koordinationstellen angreifen. Eine vollständige Reduktion wird aber durch den Acetat-Käfig verhindert. Da die Reduktion durch Alkohole in der Arbeitsgruppe G. Schmid für die verschiedenen Metalle der Platingruppe sehr gut untersucht worden^[35,36] sind, wurde als drittes Reduktionsmittel Ethanol eingesetzt. Während beim $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ keinerlei Reaktion auftrat, setzte beim $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach einigen Stunden eine Reaktion ein, erkennbar an einer deutlichen Schwarzfärbung der Lösung.

Bei allen in der Arbeitsgruppe Schmid untersuchten Ethanolreduktionen setzte die Reduktion fast augenblicklich nach Zugabe des Alkohols ein.

Das verzögerte Einsetzen der Reduktion im Falle des $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muss daher in der Struktur des Rhodium(II)-acetat bedingt sein. Auch hier zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Koordination des Rhodiums in der Rh-Rh-Bindungsachse. Im Gegensatz zur Wasserstoffreduktion, wo eine Anlagerung von H_2 an das wasserfreie Rhodium(II)-acetat sehr wahrscheinlich erscheint, erfolgt bei der Ethanolreduktion keinerlei Wechselwirkung mit den Rhodiumatomen.

Erst der Ligandaustausch $\text{H}_2\text{O} - \text{Ethanol}$ ermöglicht eine Reduktion (s. Schema 2).



$\text{o.O.} = \text{organische Oxidationsprodukte}$

Schema 2: Möglicher Reaktionsverlauf bei der Ethanolreduktion von $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

In einem ersten langsamen Reaktionsschritt erfolgt der Austausch Wasser-Ethanol. Dann erst erfolgt die Elektronenübertragung auf das Rhodium unter gleichzeitiger Schwächung der Rh-Acetat-Bindung.

Bei der Untersuchung der Synthesebedingungen ergab sich, gemäß Abbildung 6, eine Abhängigkeit der benötigten Ethanolmenge vom eingesetzten Volumen der wässrigen $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Lösung.

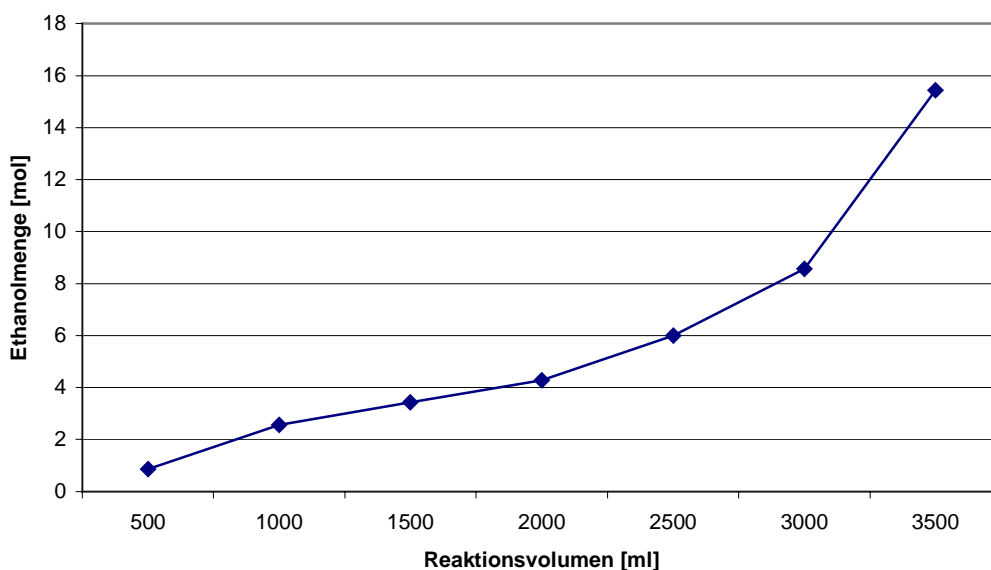


Abbildung 6: Abhängigkeit der eingesetzten Ethanolmenge vom Reaktionsvolumen bei einer Ausbeute von > 90 % an Rhodiumkolloid, stabilisiert mit TPPTS, bezogen auf einen Rhodiumgehalt von 76 %

Je größer das eingesetzte Volumen an wässriger $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Lösung ist, desto höhere Ethanol-Konzentrationen werden benötigt, um bei gleicher Reaktionszeit vergleichbare Ausbeuten zu erzielen. Während für die Synthese von 3,6 nm Rhodiumkolloiden bei einer wässrigen $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Lösung von 500 ml nur 0,85 mol Ethanol benötigt werden, sind es bei einem Reaktionsvolumen von 3500 ml schon 15,43 mol Ethanol. Dies ist sicherlich auf Durchmischungseffekte bei der Vergrößerung des Reaktionsvolumen zurückzuführen. Eine weitere Erhöhung der Ethanolmenge über die ermittelte Mindestmenge ergab keinerlei Steigerung der Ausbeute.

Eine Erhöhung der Reaktionszeit führte sowohl bei den unstabilisierten als auch bei den stabilisierten Rhodium-Kolloiden zu einem Ausfällen von Bulkmetall. Die Charakterisierung der dargestellten unstabilisierten Rhodium-Kolloide erfolgt mittels TEM-Aufnahmen.

Abbildung 7 zeigt das typische Aussehen von mit Ethanol reduzierten Rhodium-Kolloiden, ohne Zusatz eines externen Stabilisators:

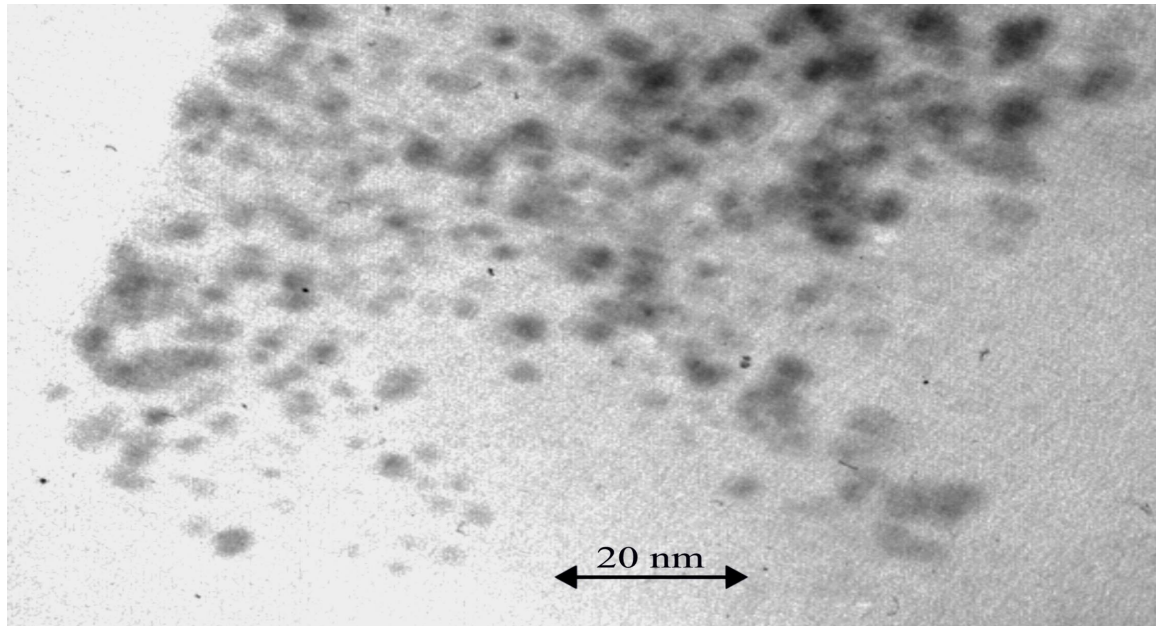


Abbildung 7: TEM-Aufnahme von in Abwesenheit eines Stabilisators mit Ethanol hergestellten Rhodium-Kolloiden

Die TEM-Aufnahme zeigt, dass keine Koagulation der Kolloide in Lösung stattgefunden hat. Es sind einzelne Kolloidteilchen zu erkennen. Die großen und kontrastreichen Flecken besonders im oberen Bereich der TEM-Aufnahme liegen in einer Überlagerung einzelner Kolloidteilchen auf dem Träger begründet.

Ethanol ist also in der Lage, Kolloidteilchen in Lösung so zu stabilisieren, dass eine Koagulation weitestgehend verhindert wird. Ethanol kann daher als ein interner Stabilisator bezeichnet werden, da es gleichzeitig als Reduktionsmittel genutzt wird. Die langsame Reduktion mit einer Reaktionszeit von 72 Stunden sollte eine enge Größenverteilung zur Folge haben, da eine langsame Reduktion auch ein langsames Kolloidwachstum bedingt und damit eine enge Größenverteilung bevorzugen sollte. Entgegen dieser Annahme zeigen die entstandenen Nanoteilchen eine breite Größenverteilung.

Die ermittelte Größenverteilung wird in Abbildung 8 dargestellt:

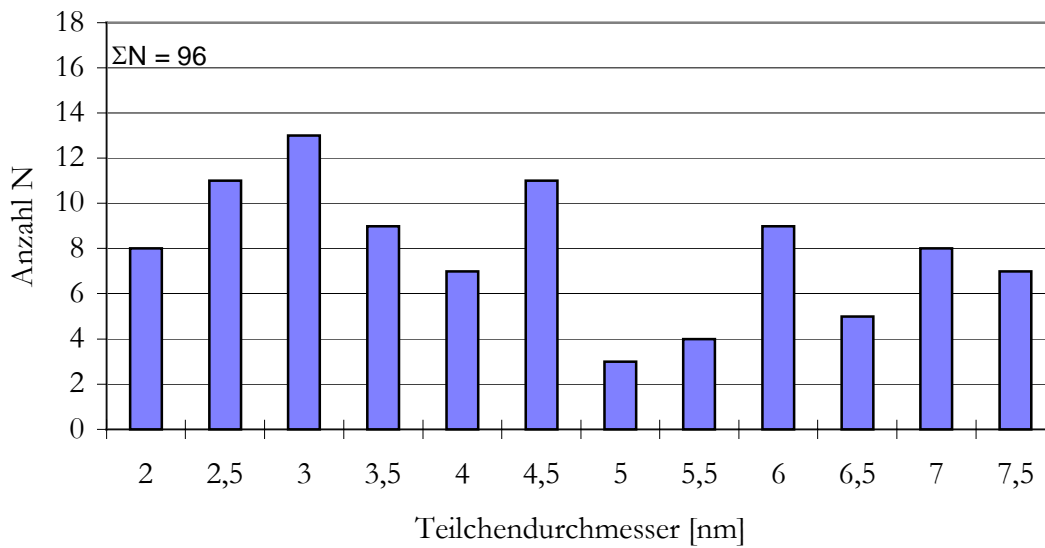


Abbildung 8: Größenverteilung der in Abb. 7 gezeigten unstabilisierten Rhodium-Kolloide

Die Kolloidteilchen treten ohne eine deutlich erkennbare Häufung einer Größe über einen Bereich von 2-7,5 nm auf. Ethanol ist offensichtlich nicht in der Lage, die Größe der entstehenden Kolloidteilchen hinsichtlich einer engeren Größenverteilung zu beeinflussen. Da Kolloidteilchen mit einer derart breiten Größenverteilung nicht zum Einsatz in der Katalyse geeignet sind, wurde durch Änderungen der Synthesebedingungen versucht, Nanoteilchen mit einer engeren Größenverteilung zu erhalten. Aus vorhergehenden Arbeiten^[32,33,34] ist bekannt, dass Trinatriumcitrat Kolloidteilchen mit enger Größenverteilung erzeugt. Daher wurde die Reduktion von Rhodium(II)-acetat mit Ethanol in Gegenwart von Trinatriumcitrat durchgeführt. Abbildung 9 zeigt das typische Aussehen von in Gegenwart von Trinatriumcitrat reduzierten Rhodium-Nanoteilchen.

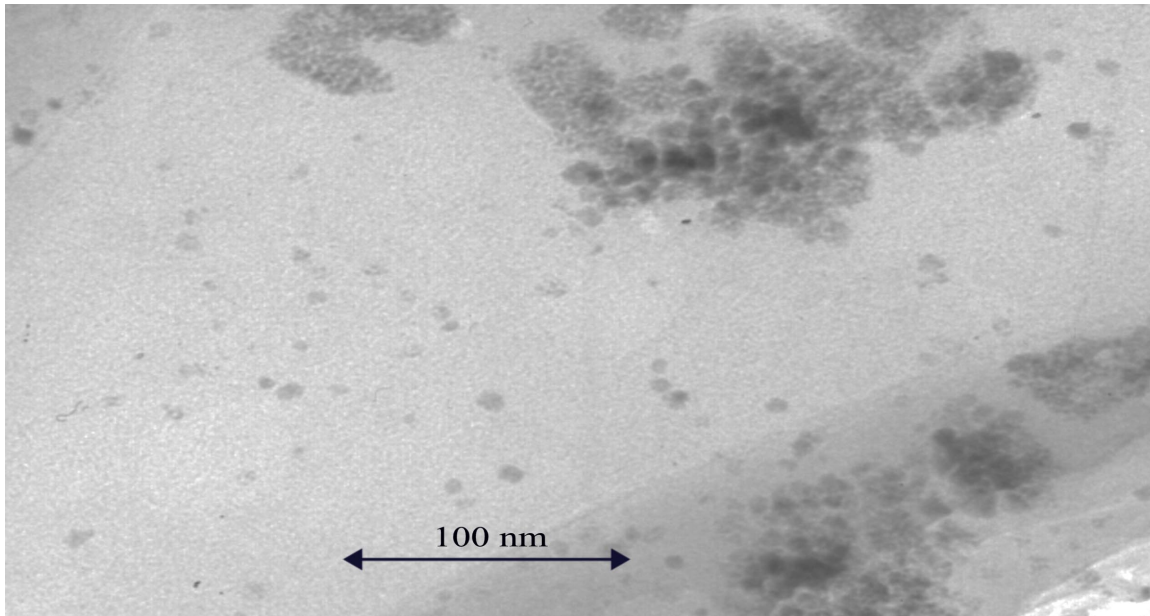


Abbildung 9: TEM-Aufnahme von mit Ethanol hergestellten unstabilisierten Rhodium-Kolloiden in Anwesenheit von Citrat

Abbildung 10 zeigt die Größenverteilung der in Gegenwart von Citrat dargestellten Rhodium-Kolloide.

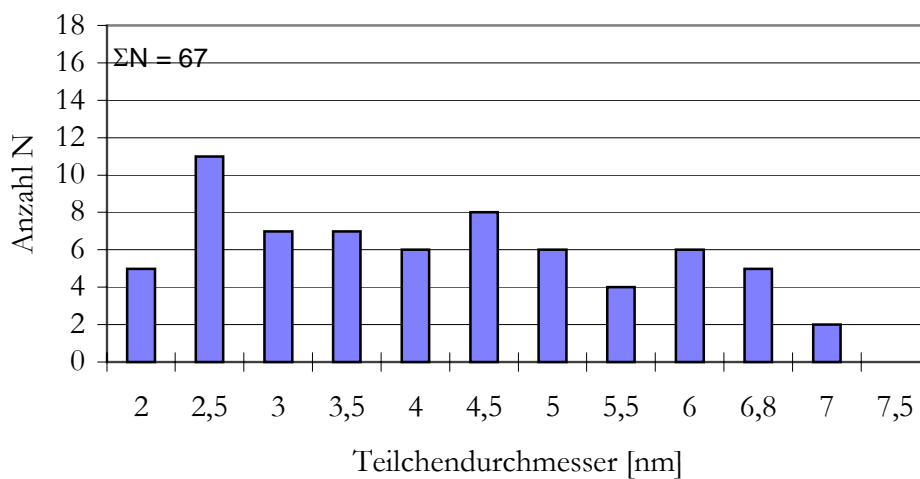


Abbildung 10: Größenverteilung der mit Citrat / Ethanol reduzierten, unstabilisierten Rhodium-Kolloide

Trinatriumcitrat ist also, ähnlich dem Ethanol, nicht in der Lage, die Größenverteilung der entstehenden Kolloide so zu beeinflussen, dass

eine deutlich erkennbare Häufung einer Größe entsteht. Zwar werden bei Zugabe von Citrat zur Reaktionslösung vermehrt kleinere Teilchen gebildet. Dies kann sicherlich auf die reduzierende Wirkung von Citrat zurückgeführt werden. Die gesamte Größenverteilung wird aber nicht soweit positiv beeinflusst, dass von einem auch nur annähernd monodispersen Kolloid gesprochen werden kann.

Da Rhodium(II)-acetat nur mit Ethanol reduziert werden kann und auch bei Gegenwart von Citrat immer zu einer sehr breiten Größenverteilung der erhaltenen Nanoteilchen führt, ist es also nicht möglich, Rhodium-Kolloidteilchen zu synthetisieren, die für den Einsatz in der Katalyse oder als Edukte für die Darstellung biometallischer Kolloide geeignet sind.

3.1.2 Unstabilisierte Palladium-Kolloide

Nachdem sich die Synthese von geeigneten Rhodium-Kolloiden als nicht durchführbar erwiesen hat, wurde die Darstellung unstabilisierter Palladium-Nanoteilchen untersucht.

Wie oben bemerkt, ist Citrat schon sehr lange als gutes Reduktionsmittel zur Synthese von Kolloiden bekannt. Es eignet sich für die Reduktion von Metallsalzen und Metallorganischen Verbindungen fast aller Metalle der Platingruppe. Turkevich^[32] untersuchte den Mechanismus der Citrat-Reduktion anhand von HAuCl_4 . Dabei wies er das Vorhandensein von Acetondicarboxylat nach. Bei Verwendung von Acetondicarbonsäure als Reduktionsmittel für Gold, Platin und Palladium konnte, wie von Lantermann gefunden, die Reduktionszeit erheblich verkürzt werden. Die erhaltenen Kolloide wiesen aber eine stark polydisperse Verteilung auf und waren nicht als Edukte für die Synthese von bimetallicen Nanoteilchen geeignet. Citrat dagegen ist ein sehr guter Keimbildner und bedingt dadurch eine annähernd monodisperse Größenverteilung. Hinzu

kommt, dass das Citrat als interner Stabilisator fungiert und in der Lage ist, die Teilchen in Lösung zu stabilisieren, ohne das Aufwachsen eines zweiten Metalls zu behindern. Ein Nachteil der Citrat-Reduktion ist, dass diese bisher auf eine Palladium-Kolloidgröße größer als 14 nm beschränkt war.

Um die Synthese von Palladium-Kolloiden zu optimieren, wurden die Einflüsse der Parameter Reaktionsvolumen, Temperatur, pH-Wert und Citrat-Konzentration auf die Vollständigkeit der Reduktion und Größe der entstehenden Kolloide genauer untersucht. Der Reaktionsverlauf kann auch sehr gut visuell verfolgt werden, da sich die tief gelb gefärbte H_2PdCl_4 -Lösung im Verlauf der Reduktion immer dunkler verfärbt. Die Reduktion war abgeschlossen, wenn die Ausbeute an Kolloid $> 90 \%$ betrug, bezogen auf die eingesetzte Menge an Palladium. Bei nichterreichen dieses Wertes, wurde der Versuch nach sieben Tagen abgebrochen. Die Größe der Kolloidteilchen wurde mittels TEM-Aufnahmen ermittelt. Bei Variation einer Einflussgröße wurden alle anderen Parameter konstant gehalten. Eine Veränderung der Temperatur ergab, dass nur bei einer Reaktionstemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ eine vollständige Reduktion vorlag, während bei geringeren Reaktionstemperaturen auch nach mehreren Tagen keinerlei Reduktion bemerkt werden konnte.

Den Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionsdauer bei unterschiedlichen Gesamtvolumen gibt Abb. 11 wieder:

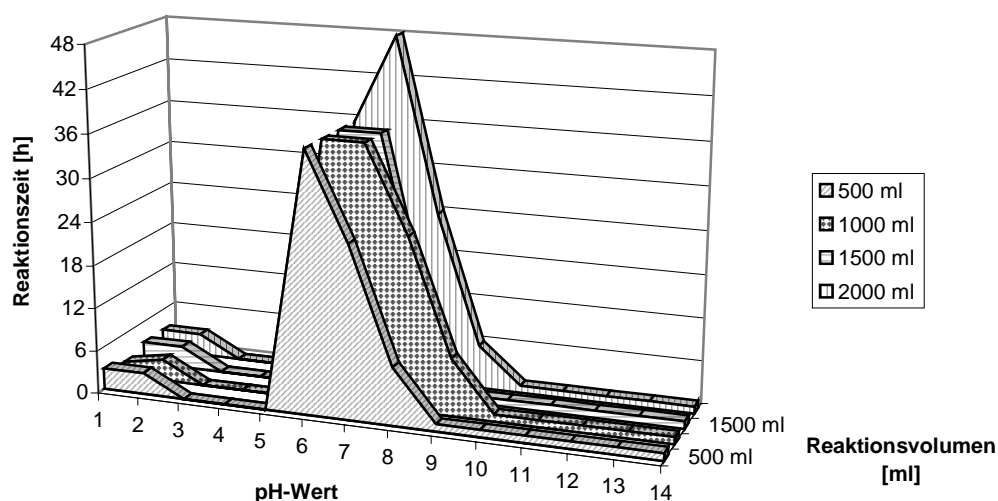


Abbildung 11: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert bei unterschiedlichen Volumina und dem Einsatz einer 0,34 molaren Citrat-Lösung

Bei allen Versuchen betrug die Reaktionstemperatur 100 °C, und es wurde eine 0,34 molare Citrat-Lösung eingesetzt. In einem pH-Bereich von 1-3 setzte die Reduktion, erkennbar an der Farbänderung der Lösung, nach ca. einer Stunde ein. Innerhalb der nächsten zwei Stunden kam es dann zu einem Ausfällen des Palladiums. Im pH-Bereich von 3-6 erfolgte keinerlei Reduktion der Palladiumsäure (H_2PdCl_4). Wird der pH-Wert von 8 überschritten, erfolgt die Bildung von Bulkmetall. Unabhängig vom Reaktionsvolumen ist eine Synthese von Kolloidteilchen daher nur im pH-Bereich von 6-8 möglich. In weiteren Versuchsreihen konnte ein optimaler pH-Wert (engste Größenverteilung und größte Ausbeute) von 6,8 bei einem Reaktionsvolumen von 500 ml und 7,4 bei einem Volumen von 2000 ml ermittelt werden. Abschließend wurde der Einfluss der Citrat-Menge auf die Kolloidsynthese ermittelt.

Es wurden für die unterschiedlichen Volumina und pH-Werte jeweils unterschiedliche Citrat-Konzentrationen verwendet.

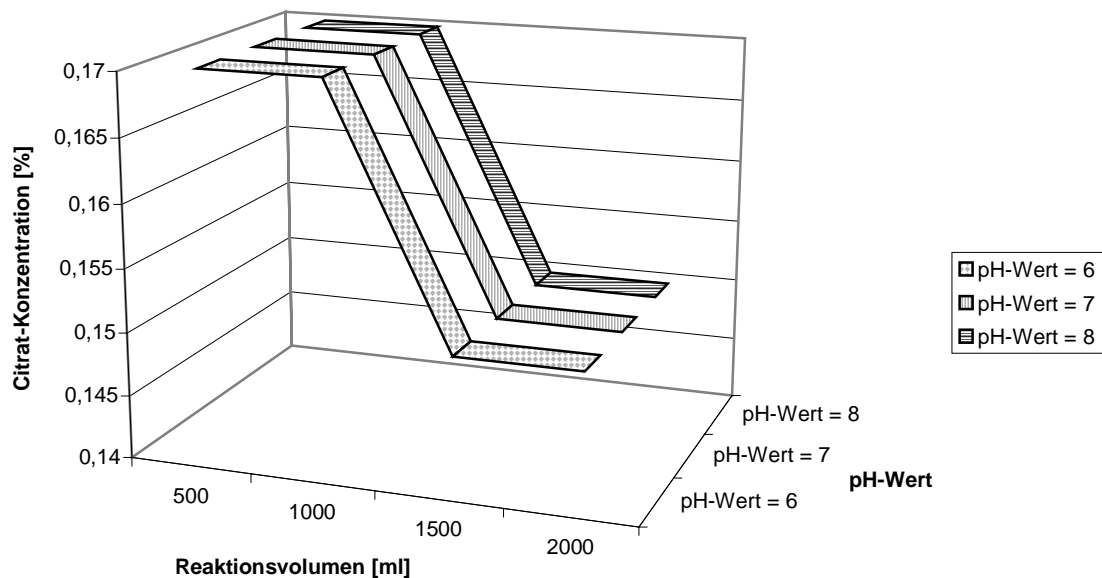


Abbildung 12: Mindestens benötigte Citrat-Konzentration bei unterschiedlichen Reaktionsvolumina und pH-Werten

Abb. 12 gibt die minimale Citrat-Konzentration an, die benötigt wird, um die entstandenen Kolloidteilchen in Lösung zu halten.

Die benötigte Menge an Citrat ist deutlich abhängig vom verwendeten Reaktionsvolumen. Bei einem Reaktionsvolumen von 500 ml müssen mindestens 0,17 mol Citrat eingesetzt werden, um das Kolloid zu stabilisieren. Bei einem Volumen von 2000 ml reichen dagegen schon 0,15 mol Citrat aus. Je kleiner das Reaktionsvolumen ist, d.h. je höher die Teilchendichte ist, desto mehr Citrat wird also benötigt, um das Sol zu stabilisieren. Die in 500 ml Lösung hergestellten Palladium-Partikel besaßen den kleinsten mittleren Durchmesser von allen hergestellten Palladium-Nanoteilchen. Die eventuelle kleinere Größenverteilung bei höherer Citrat-Konzentration lag im Bereich der

Auswertungsungenauigkeit und konnte nicht verifiziert werden. Die in 500 ml Lösung hergestellten Palladium-Partikel besaßen den kleinsten mittleren Durchmesser von allen synthetisierten Palladium-Nanoteilchen.

Abbildung 13 zeigt das typische Aussehen eines in einem Reaktionsvolumen von 500 ml und bei einem pH-Wert von 6,8 dargestellten Palladiumsols.

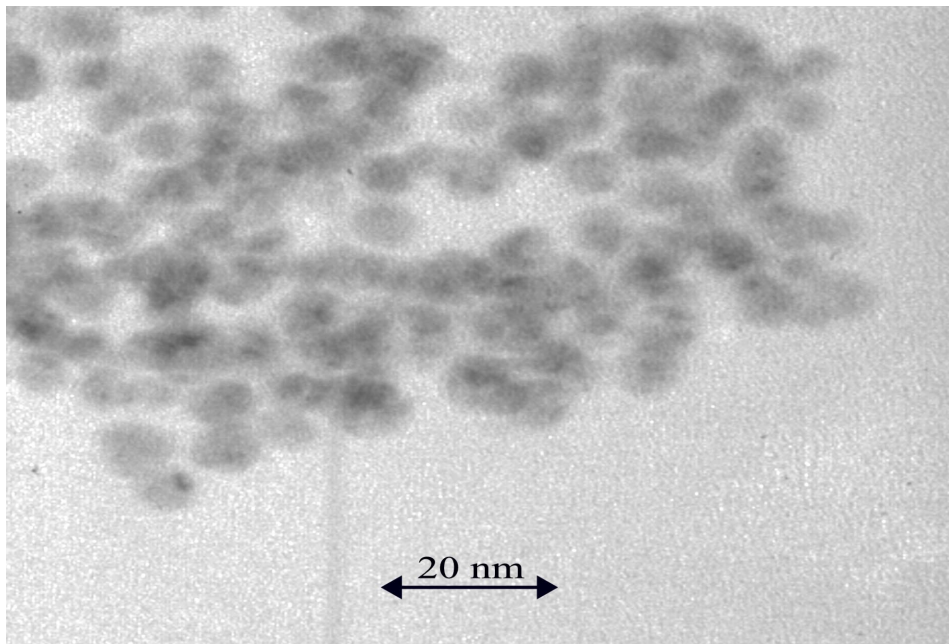


Abbildung 13: TEM-Aufnahme von unstabilisierten Palladium-Nanoteilchen bei einem Reaktionsvolumen von 500 ml

Eine Auswertung der vorhandenen Aufnahmen ergab folgende Größenverteilung die in Abb. 14 dargestellt ist:

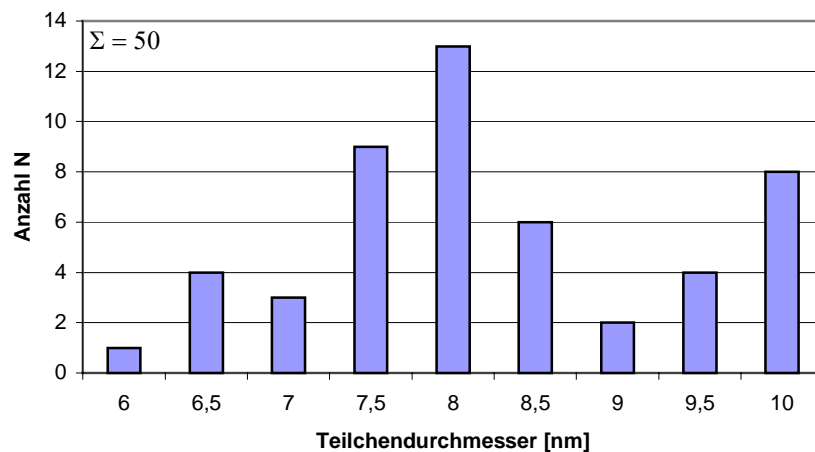


Abbildung 14: Größenverteilung von den in Abb. 13 dargestellten Palladium-Kolloiden

Der mittlere Durchmesser beträgt $8,1 \pm 1,0$ nm. Die genaue Bestimmung der Größe erfolgte über die erkennbaren Netzebenenabstände, deren Wert für das Bulkmetall 0,2246 nm beträgt. Die Standardabweichung von 1,0 nm beträgt also ungefähr 2 Schalen. Da die Bilder nur bis auf eine Genauigkeit von ca. 0,5 nm ausgewertet werden können, liegt dieser Wert nur geringfügig oberhalb der Erfassungsgrenze.

Auffällig bei der in Abb. 14 gezeigten Verteilung ist ein vermehrtes Auftreten von Teilchen im Bereich von 9,5-10 nm, die bei einer Gauß'schen Normalverteilung nicht erwartet werden würde. Da die Gesamtzahl der ausgewerteten Teilchen mit 50 Teilchen sehr gering ist, kann man daraus jedoch keine bimodale Verteilung ableiten.

Wird das Palladiumsol in einem Reaktionsvolumen von 2000 ml und 0,15 mol Citrat bei einem pH-Wert von 7,4 synthetisiert, erhält man die engste Größenverteilung von allen im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Palladium-Nanoteilchen. Abbildung 15 zeigt unter diesen Bedingungen erzeugte Palladium-Kolloide.

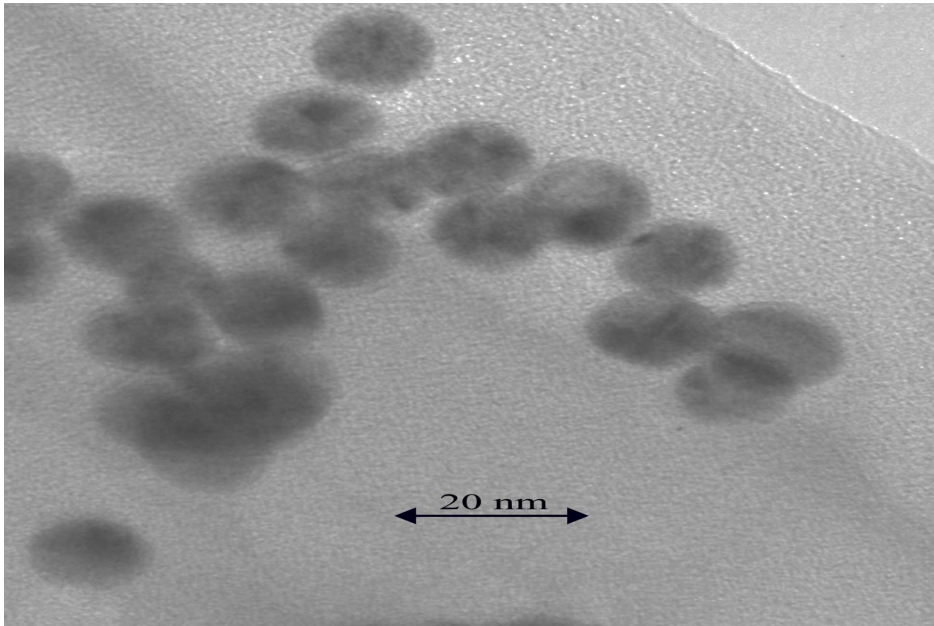


Abbildung 15: TEM-Aufnahme von Palladium-Nanoteilchen in einem Reaktionsvolumen von 2000 ml und 0,15 mol Citrat als interner Stabilisator

Es ist ein sehr einheitlicher Aufbau der Palladiumteilchen zu erkennen. Eine Auswertung der Netzebenen ergab folgende Größenverteilung (Abb. 16):

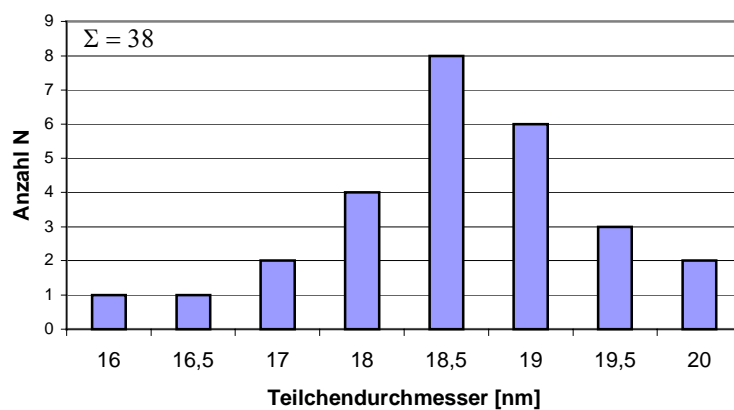


Abbildung 16: Größenverteilung unstabilisierter Palladium-Nanoteilchen bei einem pH-Wert von 7,4 und einem Reaktionsvolumen von 2000 ml (interner Stabilisator: Citrat)

Das Balkendiagramm des Palladiumsols zeigt eine unsymmetrische Häufigkeitsverteilung mit einer mittleren Teilchengröße von

18,5 \pm 1,0 nm. Die Standardabweichung, bei einem Atomdurchmesser von ungefähr 0,5 nm, umfasst gerade 2 Schalen und liegt damit nur knapp oberhalb der Messgenauigkeit.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es erstmalig gelungen ist, mit der Citrat-Methode Palladium-Nanoteilchen zu synthetisieren, die einen mittleren Durchmesser von unter 14 nm besitzen.

Außerdem zeigen alle dargestellten Palladium-Kolloide eine enge Größenverteilung. Sie sind also für einen Einsatz in der Katalyse und als Edukte zur Herstellung von bimetallicen Nanoteilchen geeignet.

3.1.3 Unstabilisierte Platin-Kolloide

Neben Rhodium- und Palladium-, sollen auch Gold- und Platin-Nanoteilchen zur Synthese der benötigten bimetallicen Spezies dargestellt werden.

Nachdem die Herstellung geeigneter Palladium-Kolloide gelungen ist, soll im weiteren der Syntheseweg für Platin-Kolloide geschildert werden. Ebenso wie beim Palladium wird beim Platin schon lange Citrat mit gutem Erfolg für die Darstellung von Nanoteilchen eingesetzt. Zur Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Platin-Nanoteilchen wurde eine Arbeitsvorschrift von Lehnert^[35] optimiert. Analog den Ergebnissen der Citrat-Methode bei den Palladium-Nanoteilchen liegt der, bei der Darstellung von dispersen Platinsystemen nutzbare pH-Wertbereich bei 6-8. Als optimaler pH-Wert (enge Größenverteilung und große Ausbeute) konnte ein Wert von 7,2 ermittelt werden. Dieser Wert unterscheidet sich nur unwesentlich von dem für Palladium gefundenen Wert von 7,4. Außerdem konnte kein Einfluss der Citratmenge auf die Größe der entstehenden Platin-Partikel ermittelt werden. Abbildung 17 zeigt das typische Aussehen von unstabilisierten Platin-Kolloiden.

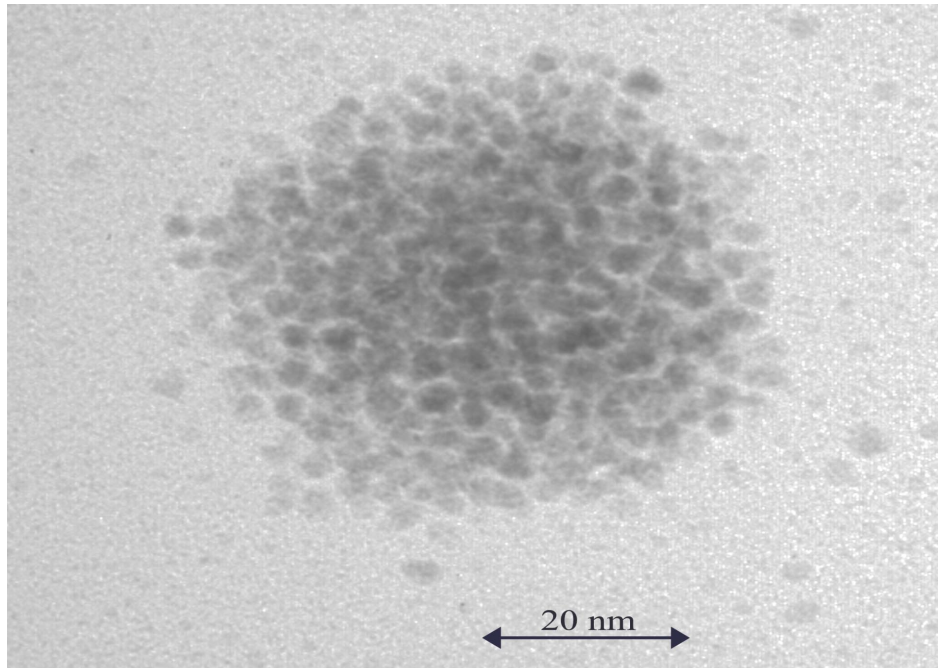


Abbildung 17: TEM-Aufnahme eines Aggregates von unstabilisierten Platin-Nanoteilchen (pH-Wert: 7,4, Reaktionsvolumen: von 2000 ml)

Deutlich ist eine Zusammenballung der Teilchen zu beobachten, es liegt aber kein Bulkmetall vor, da die einzelnen Teilchen noch sehr gut getrennt zu erkennen sind. Es erscheint zweifelhaft, dass diese kugelartigen Strukturen schon in Lösung gebildet werden. Auch nach mehreren Wochen Standzeit zeigen die dargestellten Platinsole keinerlei Anzeichen von Koagulation bzw. Niederschlagsbildung. Dies wäre aber zu erwarten, wenn das disperse System sich schon bei der Entstehung in einem solchen Ausmaß zusammenballen würde. Wahrscheinlich liegen hier Effekte vor, die erst beim Eintrocknen des Sols auf dem Träger für die TEM-Aufnahme auftreten. Da die einzelnen Teilchen noch deutlich zu unterscheiden sind, konnte auch für diese Kolloide eine Größenverteilung ermittelt werden. (Abb. 18)

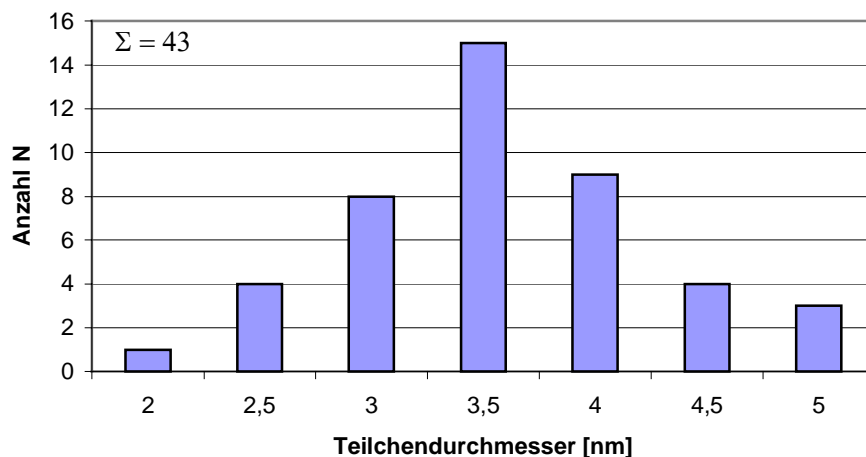


Abbildung 18: Größenverteilung von unstabilisierten Platin-Partikel

Der Netzebenenabstand für Platin liegt bei $0,2265 \text{ nm}^{[36]}$. Unter Berücksichtigung dieses Wertes ergibt sich eine mittlere Größe für das Platin-Kolloid von $3,6 \pm 0,7 \text{ nm}$. Die Standardabweichung von $0,7 \text{ nm}$ liegt innerhalb des Bereichs, der 2 Schalen entspricht.

Alle synthetisierten Platin-Kolloide weisen einen ausgesprochen monodispersen Aufbau auf und sind damit ebenfalls als Edukte zur Darstellung von bimetallicen Nanoteilchen geeignet.

3.1.4 Unstabilisierte Gold-Kolloide

Als letztes werden unstabilisierte Gold-Nanoteilchen als Ausgangsmaterialien für die Synthese der zu untersuchenden bimetallicen Kolloide benötigt.

Wegen seiner Eigenschaft, fast alle Metalle der Platingruppe zu reduzieren und gleichzeitig durch eine bevorzugte Keimbildung eine enge Größenverteilung der resultierenden Sole zu ermöglichen, ist die Citrat-Methode ebenfalls prädestiniert zur Erzeugung monodisperser Goldsole. Dieser Sachverhalt ist seit langem bekannt; Lehnert^[35] hat sich

in seiner Dissertation besonders mit der Erzeugung und dem Wachstum von Goldkolloiden beschäftigt.

Genau wie bei der Darstellung von Palladium- und Platinsolen konnte auch bei der Synthese von Goldsol kein Einfluss der Citrat-Menge auf die resultierende Größe der entstandenen Teilchen festgestellt werden. Eine Mindestmenge an Citrat muss immer während der Reaktion vorhanden sein, um das entstehende Sol stabilisieren zu können. Wird dieser Mindestwert unterschritten, erfolgt zwar eine Reduktion des Goldsalzes, dieses kann aber nicht in Lösung gehalten werden und fällt sofort nach Einsetzen der Reduktion als Bulkmetall aus. Der optimale pH-Wert der Reaktionslösung liegt mit 6,8 beim Goldsol deutlich niedriger als die Werte, die für Palladium und Platin ermittelt wurde. Dies entspricht auch den für diese Spezies bekannten Redoxpotentialen^[36], die in Tabelle 1 aufgeführt werden.

Tabelle 1: Redoxpotentiale von Platin- und Palladiumchlorokomplex/Metall-Paare^[43] und eingestellter pH-Wert

Redoxpaar	Redoxpotential [V]	pH-Wert
$[\text{AuCl}_4]^- / \text{Au}$	1,00	6,8
$[\text{PtCl}_6]^{2-} / [\text{PtCl}_4]^{2-}$	0,68	7,2
$[\text{PtCl}_4]^{2-} / \text{Pt}$	0,75	7,2
$[\text{PdCl}_4]^{2-} / \text{Pd}$	0,43	7,4

Es ist bekannt, dass die Reduktionsgeschwindigkeit mit größer werdendem Redoxpotential ebenfalls zunimmt. Bei einem pH-Wert > 7 liegt die Zitronensäure überwiegend als Citrat vor. Da Citrat für die Reduktion und Keimbildung verantwortlich ist, resultiert daraus eine erhöhte Reduktionsgeschwindigkeit. Bei einem pH-Wert < 7 liegt dementsprechend eine geringere Reduktionsgeschwindigkeit vor. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass Palladium und Platin mit kleineren

Redoxpotentialen und daher kleineren Reduktionsgeschwindigkeiten einen höheren pH-Wert benötigen als Gold mit dem größten Redoxpotential, um vergleichbare Reduktionsgeschwindigkeiten zu ergeben. Obwohl die pH-Änderungen zwischen den einzelnen Spezies sehr gering sind, wirken sie sich also bemerkbar auf die resultierende Reduktionsgeschwindigkeit aus.

Abbildung 19 zeigt die Morphologie unstabilisierter Goldkolloide:

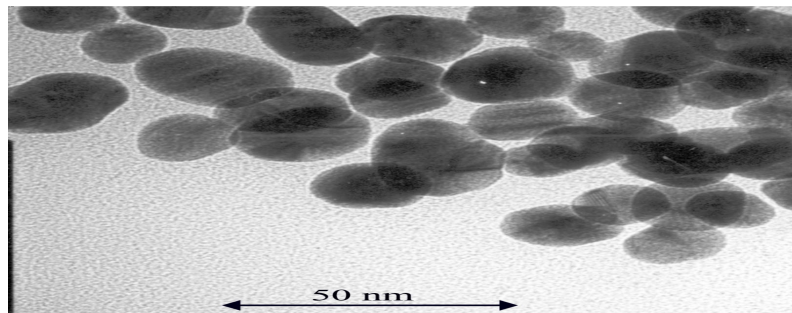


Abbildung 19: TEM-Aufnahme von unstabilisierten Gold-Nanoteilchen

Deutlich sind auf der Aufnahme mehrere größere Teilchen zu erkennen. Bei den von einer Kugelform abweichenden Teilchen wurde die Ausdehnung in beide Raumrichtungen gemessen und die erhaltenen Werte arithmetisch gemittelt. Der optische Eindruck wird von der gefundenen Größenverteilung bestätigt (siehe Abb. 20):

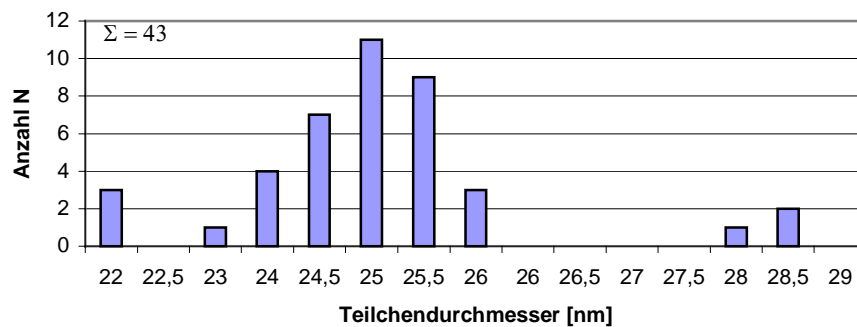


Abbildung 20: Statistische Größenverteilung von in Abb. 19 gezeigten unstabilisierten Gold-Nanoteilchen

Die mittlere Größe der Nanoteilchen beträgt $25 \pm 1,4$ nm. Auffällig ist, dass neben dem Hauptanteil der Kolloide um 23-26 nm sowohl einige isolierte kleinere Teilchen mit einem Durchmesser von 22 nm als auch einige größere Partikel mit einem Durchmesser von 28-28,5 nm gebildet werden. Der Anteil der Kolloide in dem Bereich von 23-26 nm liegt bei 86%. Berücksichtigt man nur diese Fraktion, so errechnet sich eine mittlere Größe von 25 nm, bei einer Standardabweichung von nur 0,7 nm.

Da bei den TEM-Aufnahmen nur eine sehr begrenzte Anzahl an Teilchen ausgewertet werden kann, haben schon kleinste Abweichungen einen großen Einfluss auf die statistischen Kenngrößen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es, bis auf Rhodium, bei allen untersuchten Metallen gelungen ist monometallische Nanoteilchen darzustellen, die eine ausreichend enge Größenverteilung aufweisen, um die entstandenen Nanoteilchen als Edukte bei der Herstellung der bimetalischen Kolloide zu verwenden. Platin-Kolloide zeigen die kleinste Größenverteilung gefolgt von Gold und Palladium. Unstabilisierte Rhodium-Kolloide weisen dagegen überhaupt keinen monodispersen Aufbau auf. In einem Bereich von 2-7,5 nm treten alle Größen ohne erkennbare Anhäufung auf. Aus diesem Grund sind

Rhodium-Nanoteilchen völlig ungeeignet um als inneres Metall bimetallischer Kolloide eingesetzt zu werden.

Auch die Parameter der Citrat-Reduktion sind bei allen untersuchten Metallen, wieder mit Ausnahme von Rhodium, angenähert gleich. Im Gegensatz zu den anderen Metallen lässt sich Rhodium nur mit Ethanol und nicht mit Citrat reduzieren.

3.2 Stabilisierte Nanoteilchen der Platingruppe

Um eine Bewertung des katalytischen Verhaltens der bimetallischen Nanoteilchen zu ermöglichen, müssen die verwendeten monometallischen Kolloide ebenfalls katalytisch untersucht werden. Zur Synthese der dafür benötigten Katalysatoren ist es unbedingt nötig, eine exakt bestimmte Menge an monometallischen Nanoteilchen einzusetzen. Beim Einsatz von unstabilisierten monometallischen Kolloiden ist die genaue Bestimmung der eingesetzten Menge nicht möglich. Aus diesem Grund können nur stabilisierte und vorher isolierte Kolloide verwendet werden, da hier eine genaue Einwaage möglich ist.

Dabei muss der zur Stabilisierung verwendete externe Stabilisator einige Voraussetzungen erfüllen:

Die resultierenden Nanoteilchen müssen in Wasser löslich sein.

Die Ligandhülle darf bei der Katalyse den Transport des Substrats an die Katalysatoroberfläche nicht zu sehr behindern oder ganz inhibieren.

Aus diesem Grund wurden Vorversuche mit einigen als externe Stabilisatoren bekannten Verbindungen durchgeführt. Tabelle 2 führt die verwendeten Substanzen und ihre Bindung mit der Metalloberfläche auf:

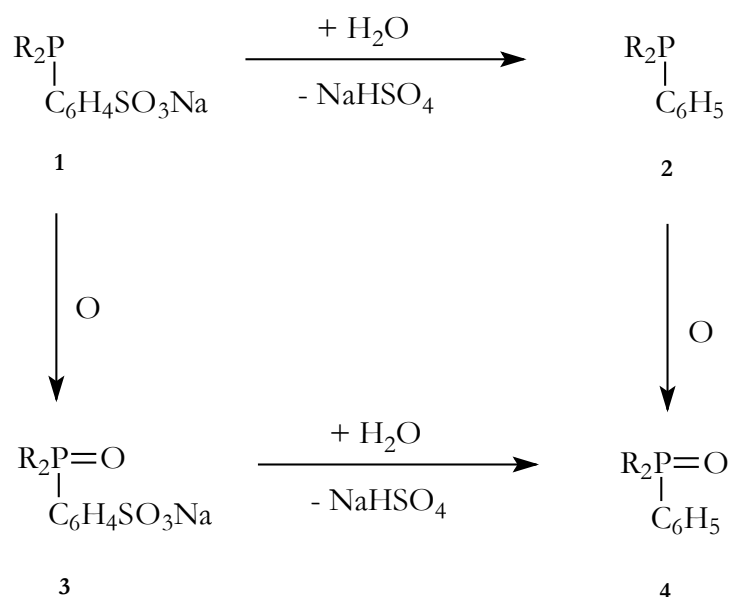
Tabelle 2: Verwendete externe Stabilisatoren und die koordinierenden Atome

Substanzname	Elektronen-Donatoratom
1,10 Phenanthrolin-Monohydrat	N
Sparteinsulfat	N
d,l-Dextrose	O
TPPMS	P
TPPTS	P

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, kann die Bindung zum Kolloid-/Clusterteilchen sowohl über die Stickstoff-, als auch die Phosphor- und die Sauerstoffatome der Liganden erfolgen. 1,10-Phenanthrolin besitzt im Gegensatz zum Spartein ein delokalisiertes π -Elektronensystem, welches zu einer unterschiedlichen Bindungsstärke der N-Atome zum Metall führen könnte. TPPMS und TPPTS unterscheiden sich in der Anzahl der im Molekül vorhandenen SO_3^- -Gruppen und der dadurch bewirkten elektrostatischen Abstoßungskraft. Als Kriterium für die Eignung eines Liganden wurde die dreifache Redispersion und Isolierung der Nanoteilchen herangezogen, da für die weitere Untersuchung der Nanoteilchen und für eine eventuelle technische Nutzung eine mehrmalige Isolierung und Redispersion nötig ist.

Sowohl 1,10-Phenanthrolin als auch Spartein zeigten sich in der Lage, alle Metalle zu stabilisieren. Im Falle der Gold- und Platin-Nanoteilchen konnten diese aber nach einer zweifachen Isolierung nicht wieder in Lösung gebracht werden. Unabhängig davon, ob ein delokalisiertes π -Elektronensystem im Molekül vorliegt, sind über ein Stickstoffatom gebundene Liganden nicht in der Lage, Gold- und Platin-Nanoteilchen ausreichend zu stabilisieren. Die Palladium- und Rhodium-Nanoteilchen zeigten außerdem bei der Elementaranalyse einen sehr hohen Kohlenstoffwert von über 35 %. Bedingt durch die daraus abzuleitende

sehr dicke Ligandschicht erwiesen sich diese Metalle als katalytisch inaktiv. Dextrose konnte alle Metalle redispersierbar stabilisieren, führte aber ebenfalls zu einem sehr hohen Kohlenstoffwert und erwies sich als katalytisch inaktiv. Sowohl die mit TPPMS als auch die mit TPPTS stabilisierten Kolloide zeigten einen vergleichbar niedrigen Kohlenstoffwert von ca. 6 %. Im Gegensatz zu den mit TPPMS stabilisierten Kolloiden erwiesen sich nur die mit TPPTS stabilisierten Teilchen als mindestens dreifach redispersierbar und isolierbar. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes muss besonders die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von Phosphanliganden berücksichtigt werden. Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, dass die entsprechenden Phosphanoxide nicht in der Lage sind, entstehende Metall-Nanoteilchen zu stabilisieren. Eine Übersicht der möglichen Reaktionen von TPPTS und TPPMS mit Wasser und Sauerstoff ist in Schema 2 dargestellt:



Schema 2: Hydrolyse und Oxidation von TPPMS- und TPPTS-Liganden in Wasser

Sowohl beim TPPMS ($R = C_6H_5$) als auch beim TPPTS ($R = C_6H_4SO_3Na$) kann eine Reaktion mit Sauerstoff als auch mit Wasser auftreten. Erfolgt zuerst eine Oxidation von **1**, führt dies zu **3**. Bei einer anfänglichen Hydrolyse wird Spezies **2** gebildet. Beide Verbindungen können wiederum mit Wasser oder Sauerstoff zu **4** reagieren. Während die Hydrolyse beim TPPMS damit abgeschlossen ist, können darüber hinaus beim TPPTS noch beide Sulfonsäuregruppen durch die Reaktion mit Wasser abgespalten werden. Weder das entstehende Triphenylphosphanoxid noch das Triphenylphosphan selbst konnten bei weiteren Versuchen Metall-Nanoteilchen stabilisieren. Die Oxidation des Phosphanliganden kann durch eine Reinigung von TPPTS und TPPMS vor der Verwendung und dem konsequenten Ausschluss von Luftsauerstoff verhindert werden. Da die Reduktionen der Metallsalze wegen ihrer Löslichkeit in einer wässrigen Lösung stattfinden müssen, ist eine Hydrolyse der Phosphanliganden nicht zu vermeiden. Erwartungsgemäß sind die mit TPPMS stabilisierten Teilchen nicht mehr redispergierbar. Bei der Verwendung von TPPTS erwiesen sich die isolierten Kolloide aber als mehrfach redispergierbar. Da weder TPPMS noch Triphenylphosphan in der Lage sind, Metallkolloide so zu stabilisieren, dass sie mehrfach redispergierbar sind, kann dieser Sachverhalt nur durch eine unvollständige Hydrolyse im Falle des TPPTS erklärt werden. Das Vorhandensein auch nur einer Sulfonsäuregruppe im Molekül reicht offenbar aus, um durch die induzierte elektrostatische Abstoßungskraft die van-der-Waals-Attraktion der Teilchen mehr als zu kompensieren. Das bedeutet aber auch, dass die mit TPPTS stabilisierten Teilchen nur eine begrenzte Anzahl von Redispergierungen durchlaufen können, bevor eine vollständige Hydrolyse eintritt. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Nanoteilchen konnten bis zu 10 mal redispergiert werden. Tabelle 3 fasst die

Ergebnisse bei der Verwendung von unterschiedlichen Liganden zusammen.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Stabilisationswirkung der verwendeten Liganden

	Gold	Platin	Rhodium	Palladium
Phenanthrolin	keine Stabilisierung	keine Stabilisierung	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv
Sparteïn	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv
Dextrose	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv	katalytisch inaktiv
TPPMS	keine Stabilisierung	keine Stabilisierung	keine Stabilisierung	keine Stabilisierung
TPPTS	ausreichende Stabilisierung	ausreichende Stabilisierung	ausreichende Stabilisierung	ausreichende Stabilisierung

Als einziger der verwendeten Liganden erwies sich TPPTS in der Lage, alle Metall-Nanoteilchen ausreichend zu stabilisieren. Deshalb wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch TPPTS als Ligand verwendet.

3.2.1 Stabilisierte Rhodium-Nanoteilchen

Zur Stabilisierung wurde die unter 3.1.1 dargestellte Rhodiumsol-Lösung mit 1 g TPPTS versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Nach der unter 6.3 beschriebenen Isolierung wurden 80 mg eines schwarzen, metallisch-glänzenden Feststoffs erhalten. Eine nach einer Redisperion genommene Probe zeigte in der TEM-Aufnahme das in Abb. 21 dargestellte Aussehen:

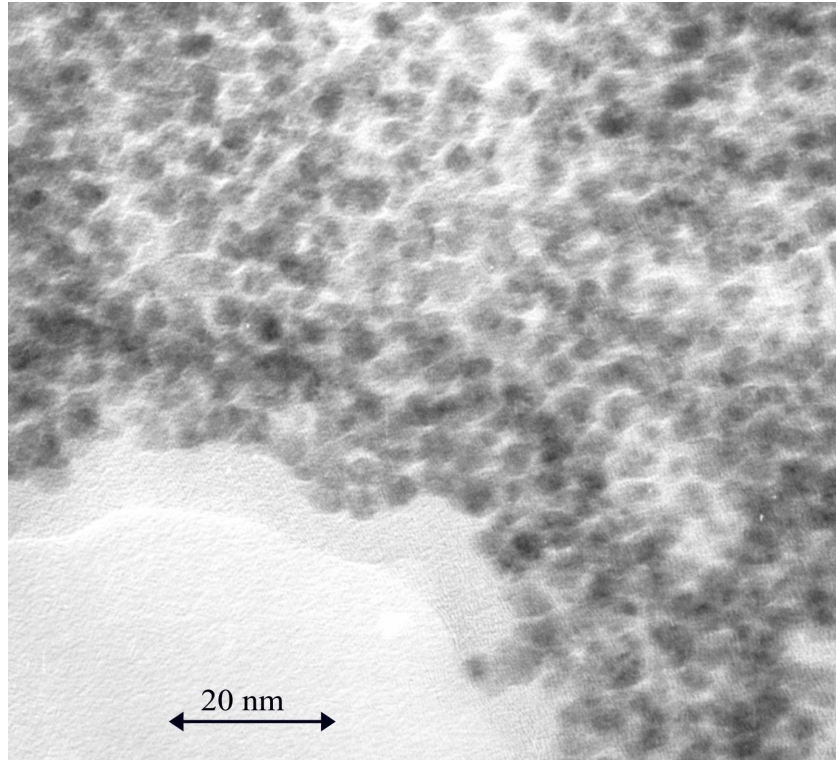


Abbildung 21: TEM-Aufnahme von mit TPPTS stabilisierten Rhodium-Kolloiden (Zugabe erfolgte nach der Reduktion)

Die aus dieser Aufnahme ermittelte statistische Größenverteilung ist in Abb.22 gezeigt.

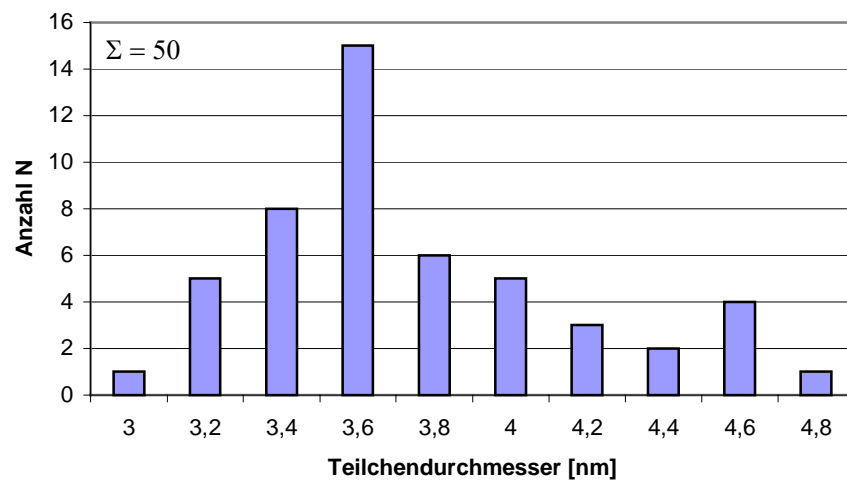
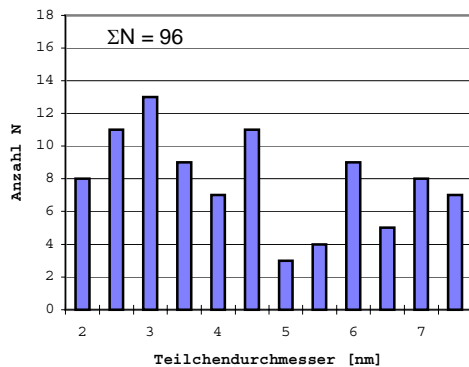
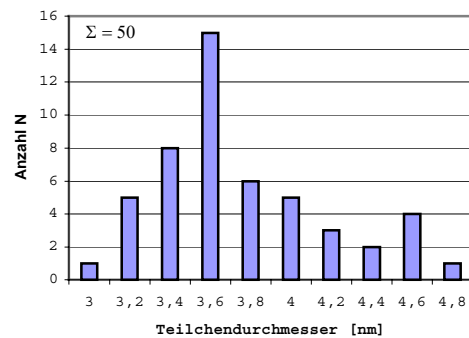


Diagramm 22: Statistische Größenverteilung von mit TPPTS stabilisierten Rhodium-Nanoteilchen

Die Probe zeigt eine relativ enge Größenverteilung mit einer mittleren Größe von $3,7 \pm 0,4$ nm. Das als Stabilisator eingesetzte TPPTS hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der entstehenden Partikel. Während das als Edukt eingesetzte Rhodium-Sol eine äußerst breite Größenverteilung von 2 bis 7,5 nm ohne signifikante Anhäufung bei einer Größe besitzt (s. S. 22), weisen die nach der Zugabe von TPPTS erhaltenen Kolloide eine relativ monodisperse Verteilung auf. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die beiden Größenverteilungen in Abbildung 23 gegenübergestellt.



(a)



(b)

Abbildung 23: Größenverteilung der Rhodium-Partikel vor (a) und nach (b) der Stabilisierung mit TPPTS

Wird TPPTS schon zu Beginn der Reduktion zugegeben, so werden ebenfalls Rhodium-Nanoteilchen von 3,6 nm erhalten. (Abb. 24)

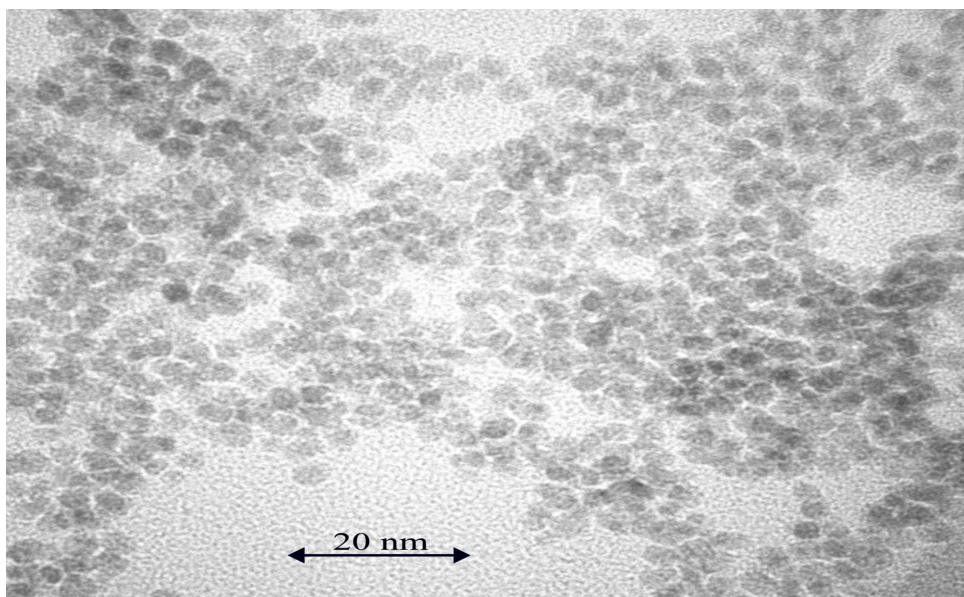


Abbildung 24: TEM-Aufnahme von Rhodium-Kolloiden. Bildung in Gegenwart von TPPTS

Abbildung 25 stellt die Größenverteilungen von mit TPPTS stabilisierten Rhodium-Kolloiden gegenüber. Bei **(a)** erfolgte die Zugabe des Stabilisators nach der Reduktion, bei **(b)** geschah die Zugabe vor der Reduktion. Beide Kolloidsysteme zeigen eine vergleichbare Größenverteilung. Das System Rhodium/TPPTS scheint also bei einer mittleren Größe von ca. 3,6 nm thermodynamisch so begünstigt zu sein, dass bevorzugt diese Größe gebildet wird.

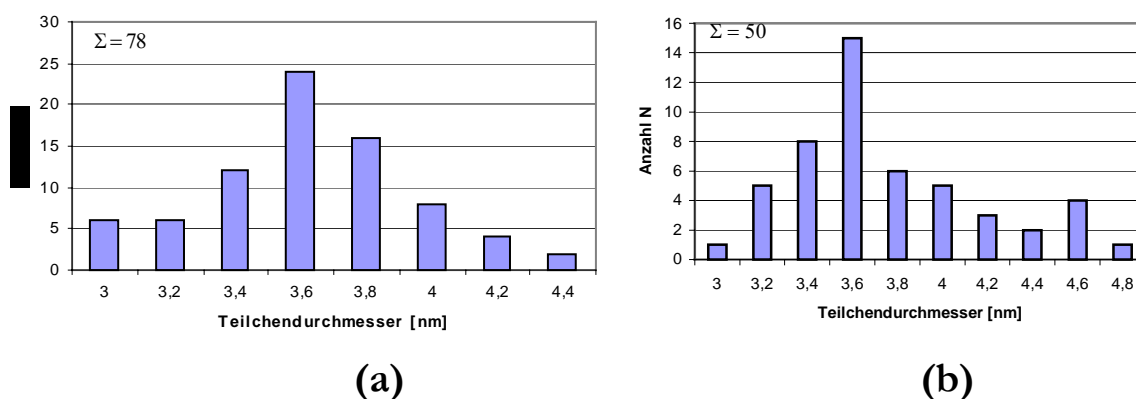


Abbildung 25: Größenverteilungen von Rhodium-Kolloiden und gleichzeitiger **(a)** und nachträglicher **(b)** Stabilisierung mit TPPTS

Die Gegenwart von TPPTS sowohl während als auch nach der Reduktion übt also einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der entstehenden stabilisierten Rhodium-Nanoteilchen aus. Daher ist eine Charakterisierung der isolierten Kolloidteilchen mittels TEM-Aufnahmen unerlässlich. Durch den Einfluss des Liganden werden weitestgehend monodisperse Rhodium-Nanoteilchen erhalten.

Die stabilisierten Rhodium-Kolloide können also, im Gegensatz zu den unstabilisierten Rhodium-Nanoteilchen, zur Synthese von Rhodium-Katalysatoren genutzt werden.

3.2.2 Stabilisierte Palladium-Nanoteilchen

Analog der Stabilisierung der Rhodium-Kolloide wurden die dargestellten Palladium-Sole durch eine Zugabe von TPPTS nach erfolgter Reduktion stabilisiert.

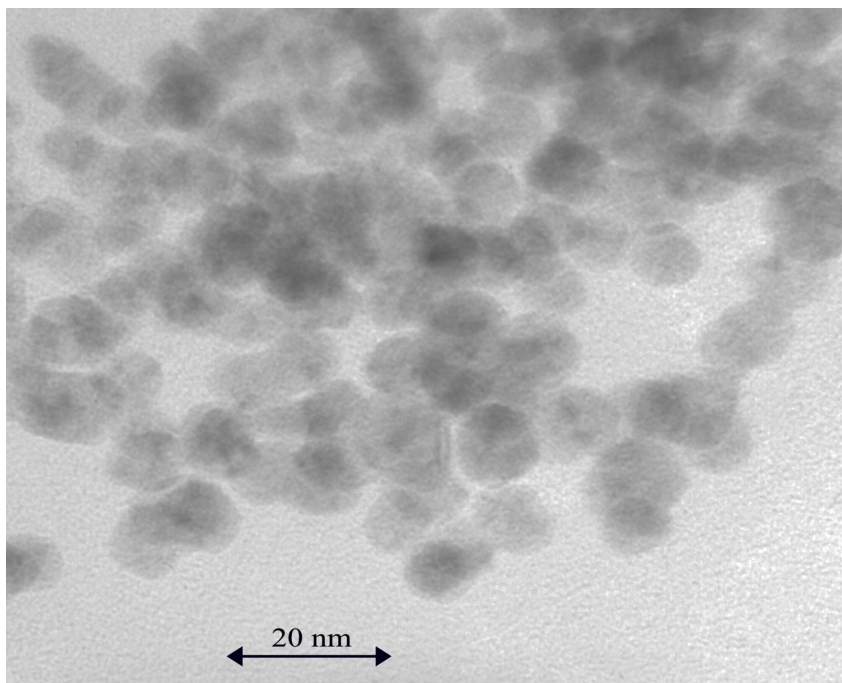


Abbildung 26: TEM-Aufnahme von 8,1 nm Palladium-Nanoteilchen

Abbildung 26 zeigt eine TEM-Aufnahme von Palladium-Kolloiden, die durch die Zugabe von TPPTS zu einem Palladium-Sol der mittleren

Größe von 8,1 nm erhalten wurden. Aus den TEM-Aufnahmen konnte die in Abbildung 27 gezeigte statistische Größenverteilung erhalten werden.

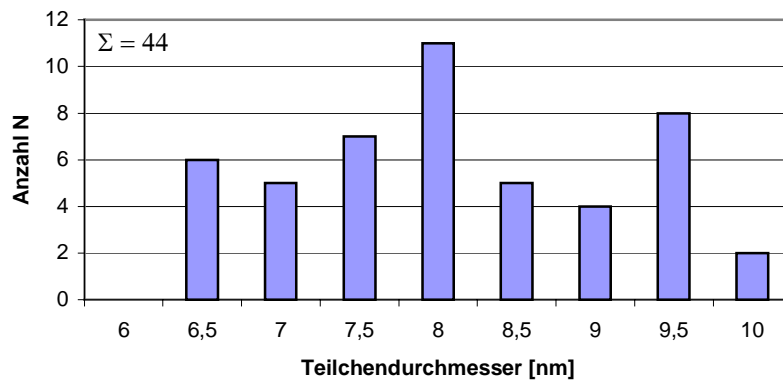
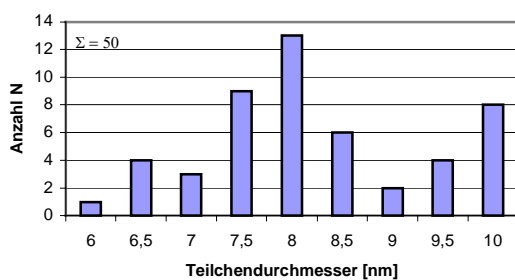
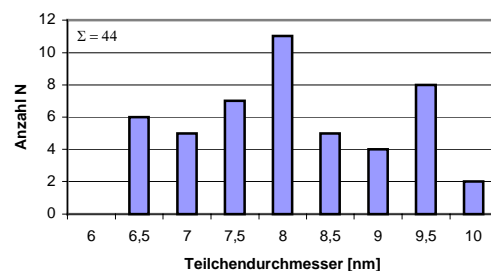


Abbildung 27: Statistische Größenverteilung von Palladium-Kolloiden, erhalten durch die Stabilisierung eines Palladium-Sol mit TPPTS.

Die mittlere Größe von unstabilisierten Palladium-Kolloiden betrug $8,1 \pm 1,0$ nm. Die stabilisierten Palladium-Nanoteilchen sind mit einer Größe von 8,2 nm nur um 0,1 nm größer als das als Edukt verwendete Palladium-Sol (Abb. 28). Auch die ermittelte Standardabweichung ist mit 1,0 nm bei beiden Kolloidsystemen identisch.



(a)



(b)

Abbildung 28: Größenverteilungen von unstabilisierten Palladium-Partikeln (a) und mit TPPTS stabilisierten Palladium-Nanoteilchen (b)

Ebenso wie die 8,1 nm Palladium-Partikel wurden auch die synthetisierten 18,5 nm Palladium-Kolloide durch die nachträgliche

Zugabe von TPPTS stabilisiert. Abbildung 29 zeigt das Aussehen von stabilisierten 18,5 nm Palladium-Nanoteilchen.

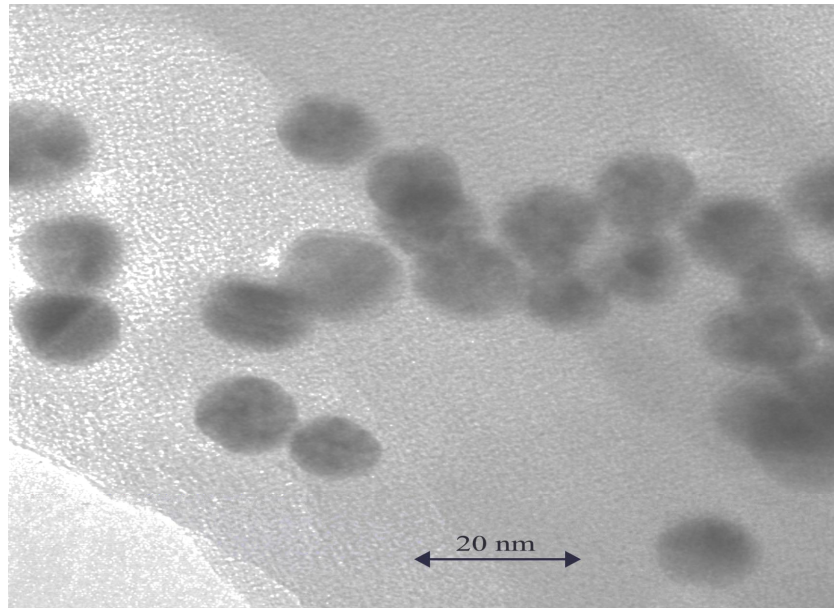


Abbildung 29: TEM-Aufnahme stabilisierter Palladium-Kolloide

Die erhaltenen Palladium-Kolloide wiesen eine statistische Größenverteilung von $18,4 \pm 0,8$ nm auf. Der bei der Stabilisierung von 8,1 nm Palladium-Sole aufgetretene Effekt, dass mittlere Teilchen bevorzugt gebildet werden, ist bei diesen Kolloiden noch deutlicher zu erkennen. Die isolierten Palladium-Kolloide besitzen nicht nur eine geringere mittlere Größe von 18,3 nm, auch die Standardabweichung ist mit 0,8 nm geringer als die bei den unstabilisierten Palladium-Partikeln festgestellte Standardabweichung von 1,0 nm. In Abb. 30 sind die grafischen Darstellungen der beiden Größenverteilungen gegenübergestellt.

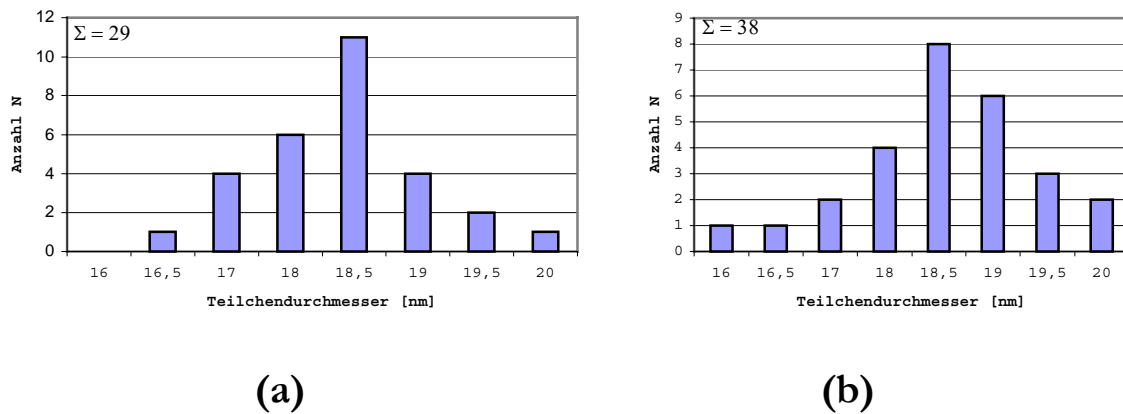


Abbildung 30: Größenverteilungen von unstabilisierten 18,5 nm Palladium-Teilchen **(a)** und stabilisierten Palladium-Kolloiden **(b)**

Genau wie bei den Rhodium-Nanoteilchen ist ein deutlicher Einfluss des Liganden auf die Größenverteilung der entstehenden stabilisierten Kolloidteilchen zu beobachten. Auch beim Palladium werden bevorzugt mittlere Größen gebildet. Die erhaltene Größenverteilung weicht aber nicht so stark von der Größenverteilung der unstabilisierten Palladium-Sole ab, dass unbedingt eine neue Charakterisierung der stabilisierten Nanoteilchen vorgenommen werden müsste.

3.2.3 Stabilisierte Platin-Nanoteilchen

Als letztes wurde die Stabilisierung der Platin-Nanoteilchen untersucht. Die synthetisierten Platin-Sole wurden ebenfalls durch die Zugabe von TPPTS stabilisiert. Von den isolierten Platin-Kolloiden wurden dann TEM-Aufnahmen angefertigt, um die statistische Größenverteilungen zu ermitteln. Abbildung 31 zeigt eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Platin-Partikel.

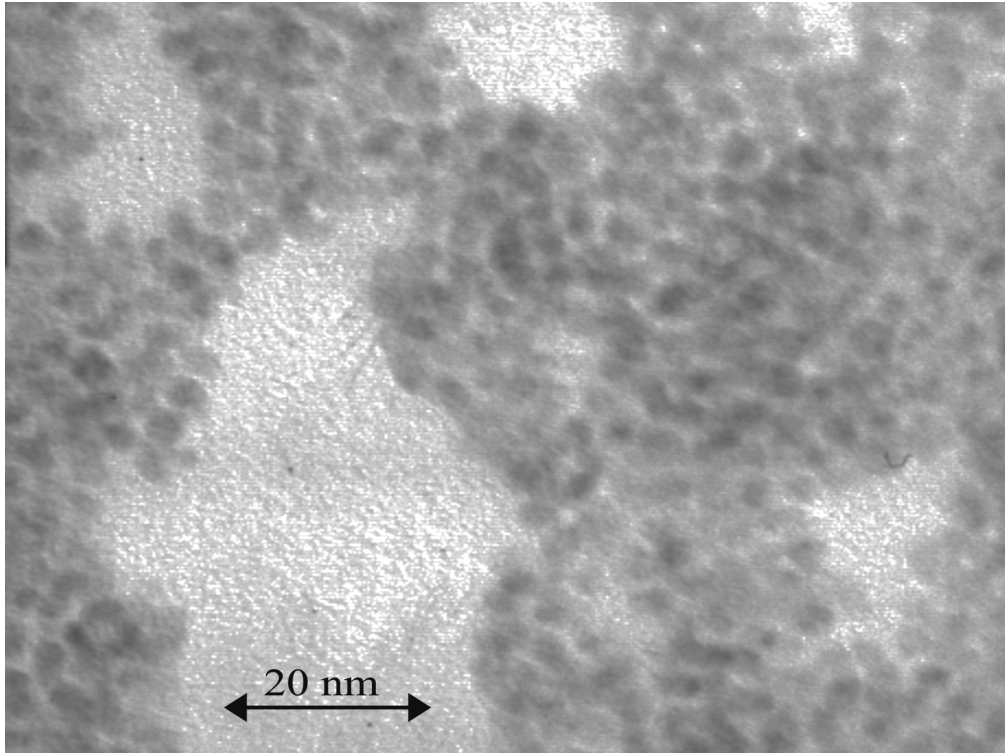


Abbildung 31: TEM-Aufnahme stabiler Platin-Kolloide.

Es ist ein monodisperser Aufbau zu erkennen. Im Gegensatz zu unstabilierten Platin-Teilchen ist erwartungsgemäß eine bessere Trennung erreicht worden. Obwohl die einzelnen Teilchen sehr dicht beieinander liegen, sind sie deutlich getrennt. Auf der gesamten Aufnahme sind keinerlei Koagulationserscheinungen zu erkennen. Dies wird auch durch die beobachtete Standzeit der stabilisierten Teilchen von mehreren Monaten bestätigt. Die ermittelte statistische Größenverteilung ist in Abb. 32 angegeben:

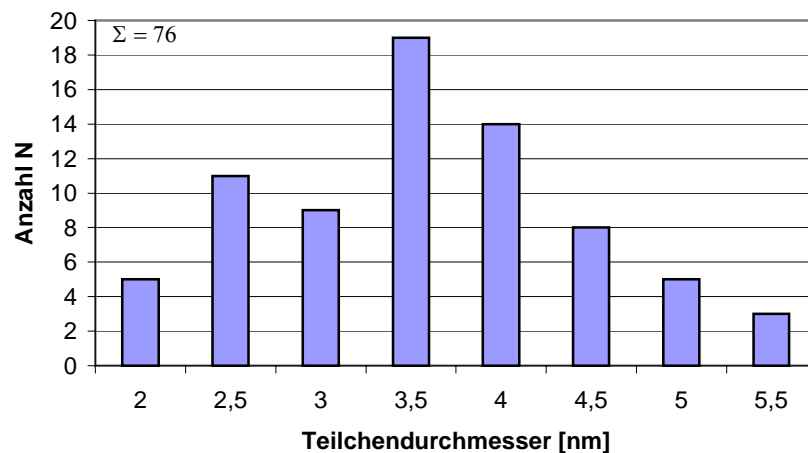


Abbildung 32: Statistische Größenverteilung von stabilisierten Platin-Kolloiden.

Es wurde ein mittlerer Durchmesser von $3,6 \pm 0,9$ nm ermittelt. Abb. 33 fasst die Größenverteilungen unstabilisierter Platin-Partikel **(a)** und mit TPPTS stabilisierten Platin-Kolloiden **(b)** zusammen.

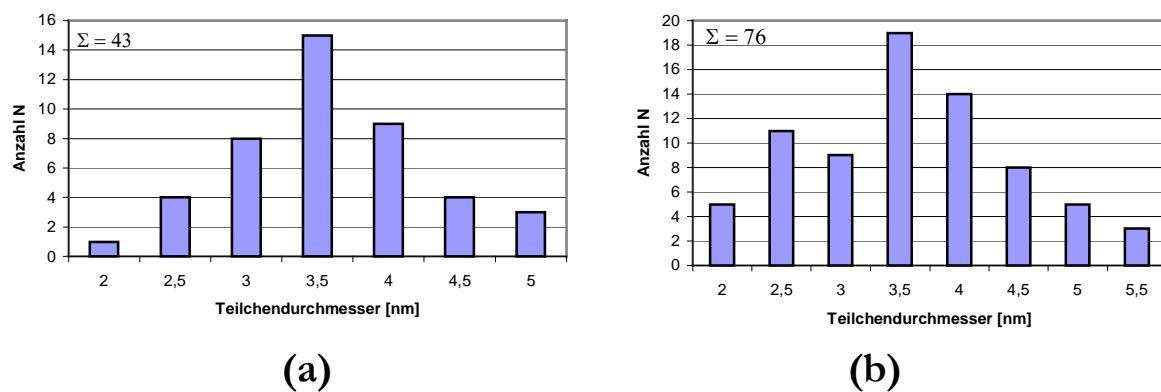


Abbildung 33: Größenverteilungen unstabilisierter Platin-Partikel **(a)** und mit TPPTS stabilisierte Platin-Kolloide **(b)**

Aufgrund der stark unterschiedlichen Anzahl an erfassten Teilchen lassen sich nur begrenzt Vergleiche zwischen den beiden Größenverteilungen ziehen. Durch die abweichenden Größenverteilungen lassen sich aber doch einige allgemeine Trends feststellen. Die Population bei 2,5 nm in **(b)** steigt überproportional an.

Dieser Anstieg kann auf den Einfluss des externen Stabilisators zurückgeführt werden. Generell lässt sich feststellen, dass auch beim Platin die Größenverteilungen der Kolloide durch die Zugabe von TPPTS als externen Stabilisator in Richtung der mittleren und kleineren Größen positiv beeinflusst werden. Diese Beeinflussung ist jedoch nicht so groß, dass eine völlig andere Größenverteilung entstehen würde. Es erfolgt nur die Anreicherung einzelner diskreter Größen.

Dieser Befund entspricht völlig den bei den Palladium-Kolloiden gefundenen Ergebnissen.

3.2.4 Stabilisierte Gold-Nanoteilchen

Nachdem die Stabilisierung der Rhodium-, Palladium- und Platin-Kolloide erfolgreich durchgeführt werden konnte, soll abschließend das Verhalten der Gold-Sole, bei Zugabe eines externen Stabilisators untersucht werden.

Zur Stabilisierung der Gold-Sole wurde ebenfalls TPPTS als externer Stabilisator verwendet. Alle stabilisierten Gold-Kolloide erwiesen sich als mindestens 7 mal redispergierbar. Von den isolierten Gold-Kolloiden angefertigte TEM-Aufnahmen zeigten alle eine relativ monodisperse Verteilung. Abbildung 34 zeigt die TEM-Aufnahme mit TPPTS stabilisierter Gold-Nanoteilchen

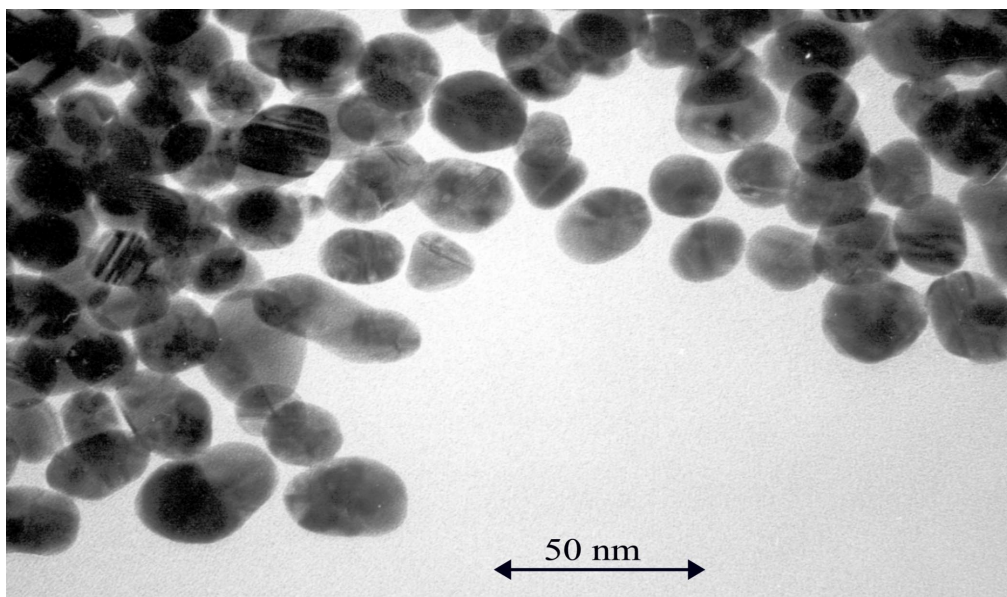


Abbildung 34: TEM-Aufnahme vom mit TPPTS stabilisierten Gold-Kolloiden

Bis auf einige auffallend große Teilchen im Bereich von 27 - 28 nm erscheinen die Gold-Kolloide einen monodispersen Aufbau zu besitzen. Dies wird auch durch die ermittelte Größenverteilung bestätigt. (Abb.35)

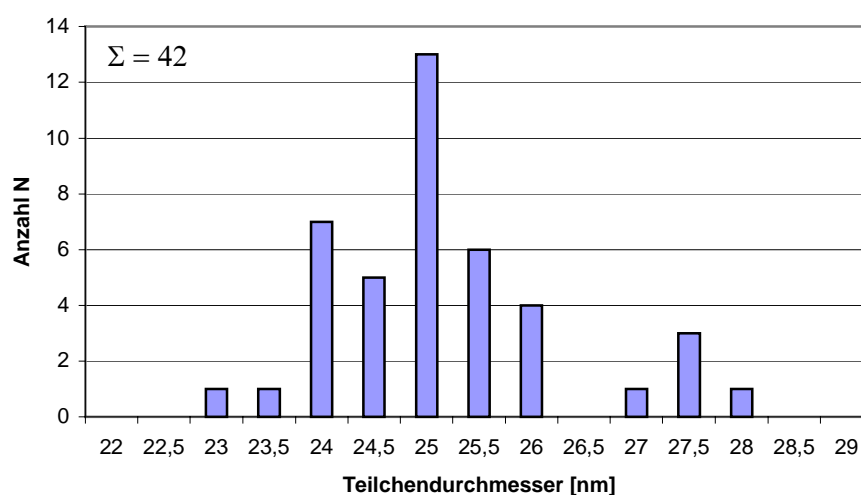


Abbildung 35: Größenverteilung von mit TPPTS stabilisierten Gold-Kolloiden

Es wurde eine mittlere Größe von $25,1 \pm 1,1$ nm erhalten. Das stabilisierte Gold-Kolloid zeigt also eine geringfügig erhöhte mittlere Größe von 25,1 nm gegenüber 25,0 nm bei einer etwas kleineren Standardabweichung von 1,1 nm verglichen mit den 1,4 nm des

unstabilisierten Gold-Sols. Alle Abweichungen befinden sich aber im Bereich der Meßgenauigkeit von 0,4 nm (s. Abb. 36).

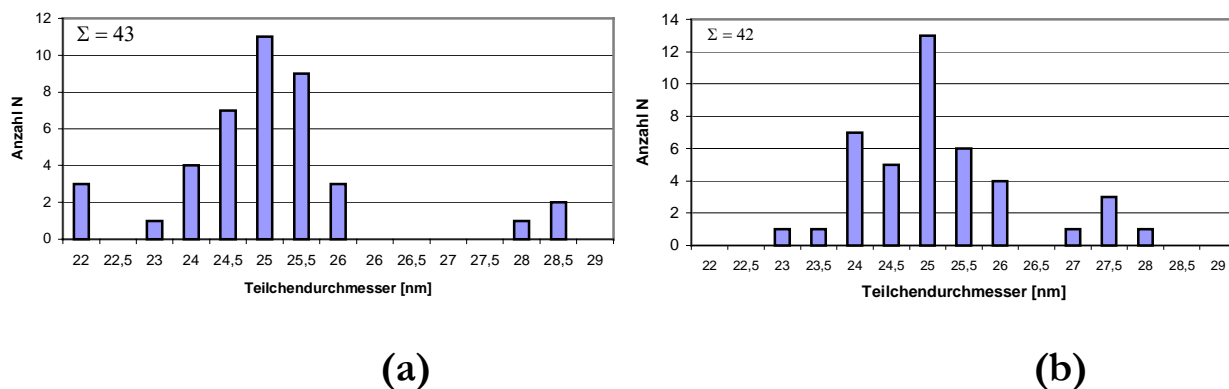


Abbildung 36: Vergleich der Größenverteilungen von unstabilisierten **(a)** und mit TPPTS stabilisierten Gold-Kolloiden **(b)**

Wie schon bei Rhodium, Palladium und Platin beobachtet, werden auch bei Gold-Nanoteilchen durch die Zugabe von TPPTS die kleineren und mittleren Teilchen bevorzugt gebildet. Bei beiden Verteilungen treten isolierte Kolloide bei größeren Durchmessern auf. Durch die Zugabe des Stabilisators wird das auftretende Maximum bei größeren Teilchen aber um ca. 1 nm zu kleineren Werten verschoben. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass TPPTS als Stabilisator zu einer engeren Größenverteilung führt. Dabei werden bevorzugt mittlere Teilchengrößen gebildet. Dieser Sachverhalt ist sicherlich auf die leicht reduzierende Wirkung des Stabilisators zurückzuführen.

Der Mechanismus der katalytischen Oxidation von TPPTS wurde von Larpent^[37] mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie am Beispiel des RhCl_3 aufgeklärt. Der Mechanismus, über den die weitere Reduktion zum Metall erfolgt, ist noch nicht abschließend erforscht. Die geringe reduzierende Wirkung des TPPTS reicht offenbar bei Palladium, Platin und Gold aus, um einen erkennbaren Einfluss auf die Größe der stabilisierten Teilchen zu haben. Dieser Einfluss ist aber nicht so groß, dass eine völlig neue Größenverteilung entsteht, sondern es werden nur

bevorzugt kleinere Teilchen gebildet. Man kann daher aus der Größenverteilung der stabilisierten Nanoteilchen verlässliche Rückschlüsse auf die Größenverteilung der unstabilisierten Metall-Sole ziehen. Eine Isolierung, der Metall-Sole kann also im Fall von Palladium, Platin und Gold unterbleiben. Beim Rhodium-Sol erfolgt, durch die Zugabe eines beliebigen externen Liganden die Erzeugung einer völlig neuen Größenverteilung der resultierenden Rhodium-Nanoteilchen. In diesem Fall ist es also unerlässlich, dass unstabilisierte Metall-Sol selbst zu untersuchen.

3.3 Stabilisierte bimetallische Nanoteilchen der Platinmetallgruppe

Ethanol zeigt sowohl eine geringe Keimbildungstendenz als auch eine sehr kleine Reduktionsgeschwindigkeit, so dass im Rahmen dieser Arbeit erstmals Ethanol als Reduktionsmittel zur Erzeugung eines bimetallischen Nanoteilchens nach der Keim-Wachstums-Methode angewandt wurde. In dieser Arbeit wird folgende Nomenklatur der bimetallischen Kolloide verwendet. Zuerst werden die Metalle, von innen nach außen, getrennt durch einen Querstrich angegeben. Danach folgt die Angabe der Dicke der äußeren Metallhülle in Schalen. Soll zusätzlich noch die Größe des bimetallischen Kolloids genannt werden, geschieht dies durch Angabe der ursprünglichen Größe des Keimsols und der resultierenden Größe des bimetallischen Nanoteilchens in Nanometern.

Au/Rh 4s -25/28 bezeichnet also ein bimetallisches Gold/Rhodium-Kolloid mit Gold als inneres und Rhodium als äußeres Metall. Die Dicke der äußeren Schale beträgt vier Atomlagen. Das vorgelegte Goldsol besaß eine mittlere Größe von 25 nm und das dargestellte bimetallische Kolloid besitzt eine mittlere Größe von 28 nm.

3.3.1 Bimetallische Nanoteilchen mit Rhodium als inneres Metall

Wie unter 3.1.1 geschildert, besitzen unstabilisierte Rhodium-Kolloide eine sehr breite Größenverteilung, die von 2 - 7,5 nm reicht, ohne wesentliches Häufigkeitsmaximum. Bei einem schalenförmigen Aufbau der Nanoteilchen müssten die resultierenden Partikel ebenfalls eine vergleichbare Größenverteilung besitzen. Auch das Entstehen eines zweiten diskreten Kolloids sollte auf einer TEM-Aufnahme zu erkennen sein, da die beiden Kolloide in unterschiedlichen Größen gebildet werden würden. Bei der Verwendung von Palladium als zweites Metall sollte Rhodium, im Falle eines getrennten Wachstums, in einem Bereich von 2 - 7,5 nm und Palladium > 8 nm vorliegen. Tatsächlich zeigen alle synthetisierten bimetalischen Nanoteilchen mit Rhodium als inneres Metall eine sehr breite Größenverteilung. Das Auftreten einer zweiten Kolloidgröße konnte bei keiner Synthese beobachtet werden, was auf einen schalenförmigen Aufbau der Kolloide schließen lässt. Abbildung 37 zeigt exemplarisch das Aussehen von Rh/Pd-Kolloiden.

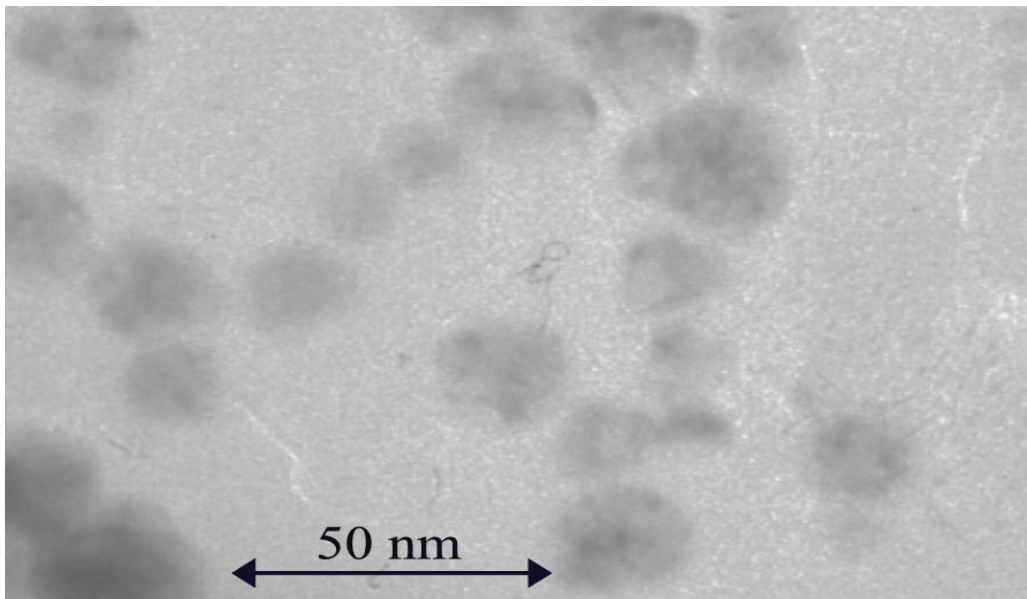


Abbildung 37: TEM-Aufnahme von Rh/Pd-Kolloiden mit breiter Größenverteilung.

Auf der Aufnahme sind Teilchen sehr unterschiedlicher Größe zu erkennen. Die katalytischen Eigenschaften eines Kolloids sind von der Struktur und der Größe der eingesetzten Teilchen abhängig. Voraussetzung, um den Einfluss des inneren Metalls auf die äußere Schale anhand von katalytischen Reaktionen zu untersuchen ist es also, dass Teilchen als Katalysator eingesetzt werden, die eine möglichst monodisperse Verteilung aufweisen. Aufgrund der oben geschilderten Ergebnisse, erwiesen sich die dargestellten Rhodium-Sole als nicht geeignet für die Synthese von bimetallic Nanoteilchen.

3.3.2 Bimetallic Au/Rh-Nanoteilchen

Als Edukte für die Synthese der Au/Rh-Kolloide dienten die in 3.1.4 beschriebenen Gold-Sole. Da sowohl eine wässrige Rhodium(II)-acetat-Lösung, als auch das Goldkolloid Absorptionsbanden im UV-Bereich aufweisen, kann die Reduktion und das Aufwachsen des Rhodiums UV-spektroskopisch verfolgt werden. Dazu wurde alle 24 Stunden eine Probe genommen und ein UV-Spektrum aufgenommen. Bei einem Aufwachsen des Rhodiums sollte die Absorptionsbande von Gold eine

geringere Intensität zeigen, da durch das Aufwachsen des Rhodiums das Gold vollständig abgedeckt und somit die Intensität der Goldbande kontinuierlich verringert werden sollte. Außerdem sollte das Absorptionsmaximum wegen der Größenzunahme der Teilchen zu längeren Wellenlängen verschoben werden.

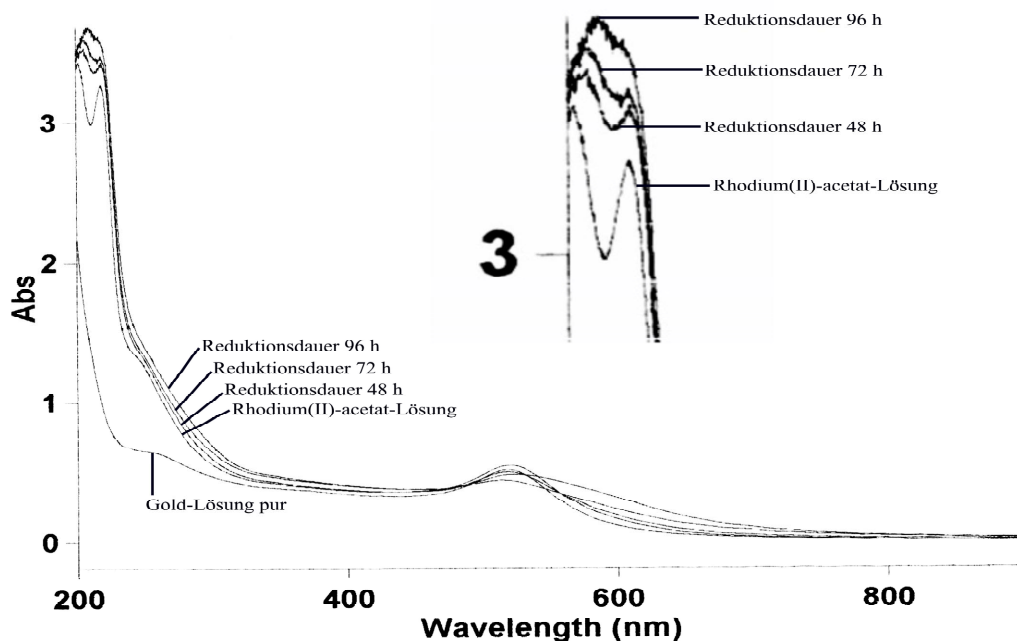


Abbildung 38 : UV-VIS-Spektren im zeitlichen Verlauf der Reduktion von Rhodium(II)-acetat in einem wässrigen Gold-Sol (die Umgebung um 200–300 nm wurde vergrößert hervorgehoben)

In Abb. 38 kann weder eine Verringerung der Intensität, noch eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums des Gold-Sols bei 500–550 nm festgestellt werden. Dies wird bei einer Vergrößerung des betreffenden Wellenlängenbereichs in Abbildung 39 noch deutlicher.

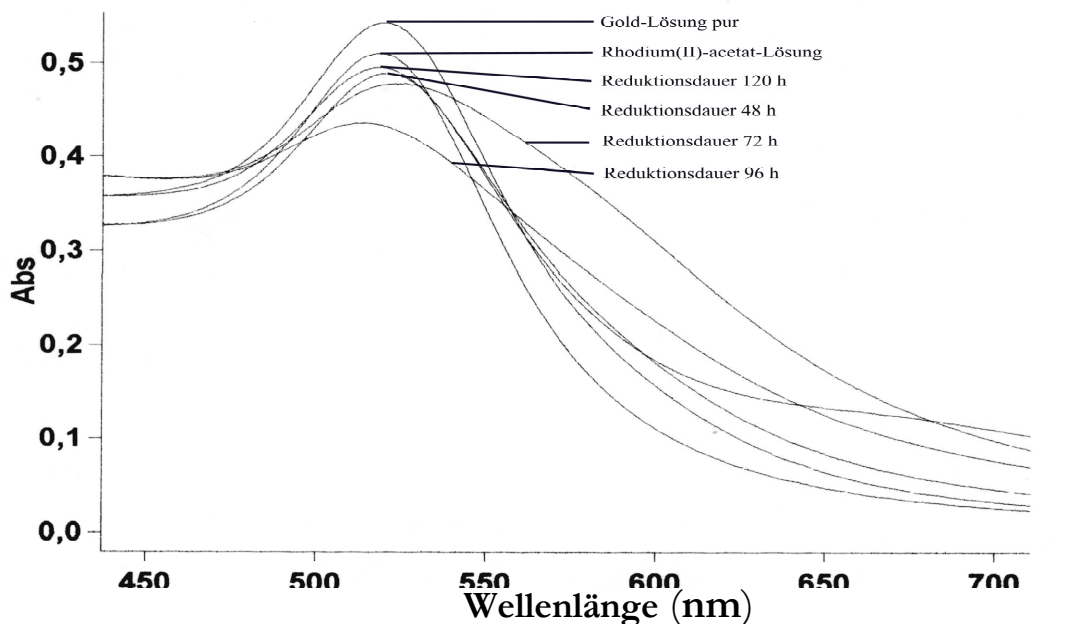


Abbildung 39: UV-VIS-Spektren im zeitlichen Verlauf der Reduktion von Rhodium(II)-acetat in einem wässrigen Gold-Sol

Aus Abbildung 39 ist deutlich zu erkennen, dass sich die Lage des Absorptionsmaximums nicht verändert. Die leicht unterschiedlichen Intensitäten folgen keinem einheitlichem Trend und sind ausschließlich auf die schwankenden Konzentrationen der untersuchten Proben zurückzuführen. Aus den UV-VIS-Spektren ist also keinerlei Aufwachsen des Rhodiums zu erkennen.

Dagegen ändern sich, wie aus Abb. 38 ersichtlich, die beiden Absorptionsmaxima des Rhodium(II)-acetates bei 200 - 230 nm, und es entsteht mit fortschreitender Reduktion ein einziges Maximum. Die Reduktion des Rhodium(II)-acetat ist also gut zu verfolgen. Eine von der kolloidalen Lösung angefertigte TEM-Aufnahme bestätigt den im UV-VIS gefundenen Befund (Abb.40).

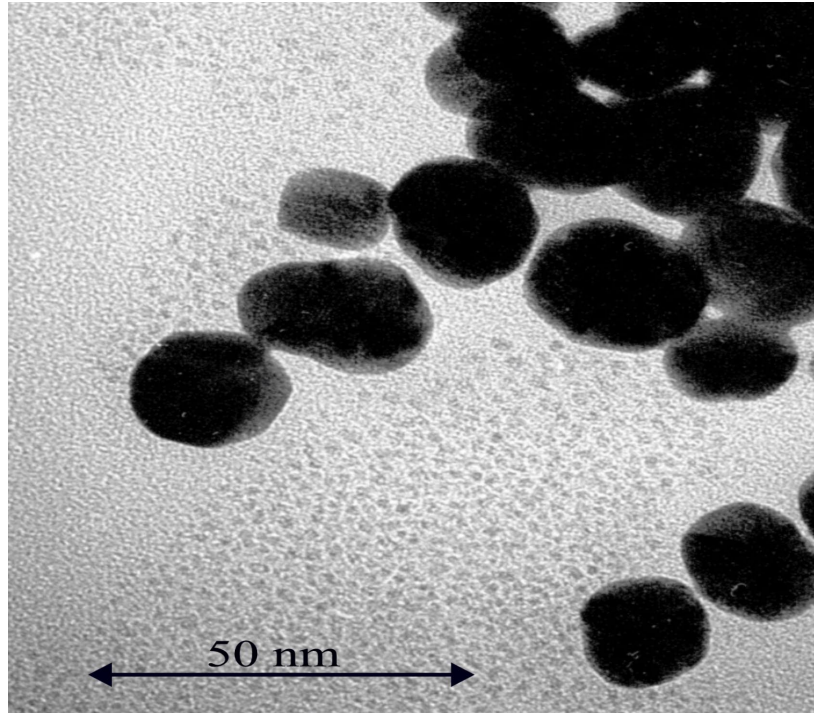


Abbildung 40: TEM-Aufnahme von in einem wässrigen Gold-Sol hergestellten Rhodium-Nanoteilchen.

Deutlich ist neben den großen Gold-Teilchen eine Ansammlung von bedeutend kleineren Teilchen zu erkennen. Auf einer weiteren TEM-Aufnahme wird dies noch deutlicher (Abb. 41).

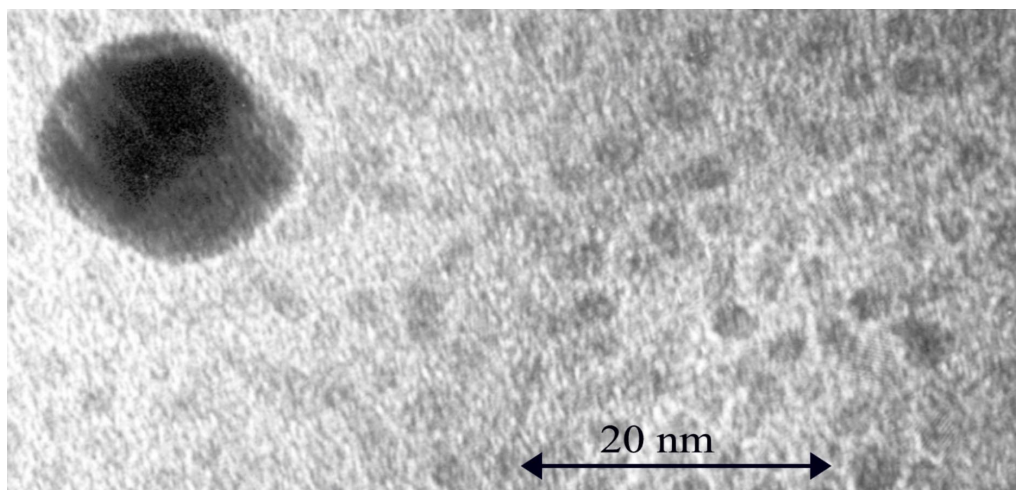


Abbildung 41: TEM-Aufnahme eines einzelnen Gold-Teilchens, umgeben von ca. 3,6 nm großen Rhodium-Partikeln.

Abbildung 41 zeigt ein einzelnes 16 nm Gold-Teilchen, das von einer Anzahl ca. 3,6 nm großer Rhodium-Partikel umgeben ist. Sowohl die TEM-Aufnahmen als auch die UV-VIS-Spektren beweisen eindeutig, dass es zu keinem Aufwachsen des Rhodiums auf die Gold-Kolloide kommt. Da Ethanol das einzig bekannte Reduktionsmittel für Rhodium(II)-acetat in wässriger Lösung ist, ist es also bis jetzt nicht möglich, bimetallische Au/Rh-Kolloide herzustellen.

3.3.3 Bimetallische Pd/Rh-Nanoteilchen

Alle bimetallischen Nanoteilchen dieser Arbeit wurden mit der Keim-Wachstums-Methode dargestellt. Der Durchmesser der resultierenden Teilchen lässt sich nach Formel (9) durch die Anzahl der Keime, d.h. der Menge der eingesetzten Keimlösung, oder der eingesetzten Menge an ionischem Metall steuern^[39]:

$$d_{res} = d_0 \sqrt[3]{\frac{n_i + n_m}{n_m}} \quad (9)$$

mit d_{res} = Teilchendurchmesser der resultierenden Teilchen
 d_0 = Teilchendurchmesser der Teilchen in der Keimlösung
 n_i = Stoffmenge des ionischen Metalls
 n_m = Stoffmenge des kolloidalen Metalls

Nachdem es nicht gelungen ist, Rhodium auf Gold-Teilchen aufwachsen zu lassen wird als nächstes das chemische Verhalten des Pd/Rh-Systems untersucht.

Beim Einsetzen des 8,1 nm Palladium-Sols als Edukt zur Synthese von bimetallischen Pd/Rh-Kolloiden erwiesen sich die entstandenen Kolloide als sehr instabil und begannen schon während der Reduktion des Rhodiums auszufallen, erkennbar an der Bildung eines schwarzen

Niederschlags. Die Koagulationstendenz war abhängig von der eingesetzten Menge an Ethanol und dem Reaktionsvolumen. Je höher der Volumen-Anteil des Ethanols war, desto schneller fiel das Kolloid aus der Lösung aus. Eine hohe Ethanolkonzentration stört also offensichtlich das als Schutzkolloid eingesetzte Trinatriumcitrat, so dass dieses nicht mehr in der Lage ist, die kolloidalen Teilchen in Lösung zu stabilisieren und es zu einer ungehinderten Koagulation kommt. Ein Herabsetzen der Ethanolkonzentration verringert aber die Reduktionsgeschwindigkeit so stark, dass eine Reduktion fast völlig unterbleibt, da eine Bedingung für die Reduktion von Rhodium(II)-acetat dihydrat ein Ligandaustausch von H_2O gegen Ethanol ist. Es ist nicht gelungen, eine Ethanolkonzentration zu ermitteln, bei der sowohl eine ausreichende Reduktionsgeschwindigkeit erreicht wird als auch der Schutzmantel der Kolloide nicht angegriffen wird. Sobald die Reduktion einsetzte, kam es zu einem teilweisen oder völligen Ausfallen der bimetalischen Kolloide. Bei einer Erhöhung des Reaktionsvolumens auf ca. 3000 ml konnte wegen auftretender Durchmischungsstörungen und den aus diesem Grund auftretenden Totzonen kein bimetalisches Kolloid mit einheitlichem Aufbau reproduziert werden. Aufgrund dieser Tatsachen erfolgten keine weiteren Synthesen mit einem 8,1 nm Palladium-Sol als Edukt.

Beim Einsatz von 18,5 nm Palladium-Solen, die schon in einem Reaktionsvolumen von ca. 3000 ml vorliegen, traten die oben genannten Effekte nicht auf. Es wurden reproduzierbar bimetalische Kolloide der gewünschten Zusammensetzung erhalten.

Um einen katalytischen Einfluss des inneren Metallkerns auf die äußere Schale nachzuweisen, wurde die Dicke der äußeren Metallschicht variiert. Angestrebt wurde eine statistische Schichtdicke von 2 Atomlagen, damit gesichert war, dass der innere Metallkern komplett von dem 2. Metall umschlossen wird. Sodann wurden noch 2 Schalen mit der Dicke von 4 -

bzw. 7 Atomlagen synthetisiert, um die Beeinflussung des äußeren Metalls zu ermitteln. Der Effekt sollte mit steigender Dicke der Metallhülle immer mehr abnehmen. Die benötigten Mengen an Rhodium(II)-acetat konnten aus den bekannten Atomabständen und der Formel 9 berechnet werden. Tabelle 5 fasst die berechneten Ergebnisse zusammen:

Tabelle 5: Berechnung der benötigten Menge an ionischem Metall zur Erzeugung der gewünschten Schichtdicke der synthetisierten bimetallischen, schalenförmigen Nanoteilchen nach Formel 9

Stoffmenge des kolloidalen Metalls n_m [mol]	Resultierender Gesamtradius d_{res} [nm]	Anzahl Atomlagen	ber. Stoffmenge an Rhodium(II)- acetat n_i [mol]
$6,7 \cdot 10^{-4}$	19,4	2	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$6,7 \cdot 10^{-4}$	20,3	4	$4,7 \cdot 10^{-4}$
$6,7 \cdot 10^{-4}$	21,6	7	$8,8 \cdot 10^{-4}$

Zur Synthese der bimetallischen Nanoteilchen wurde zu den Palladium-Solen eine der gewünschten Schalendicke entsprechende Menge Rhodium(II)-acetat zugegeben. Die verwendeten Mengen sind in Tabelle 5 angegeben. Als Reduktionsmittel wurde Ethanol verwendet. Abbildung 42 zeigt das Aussehen von 2-schaligen Palladium/Rhodium-Kolloiden.

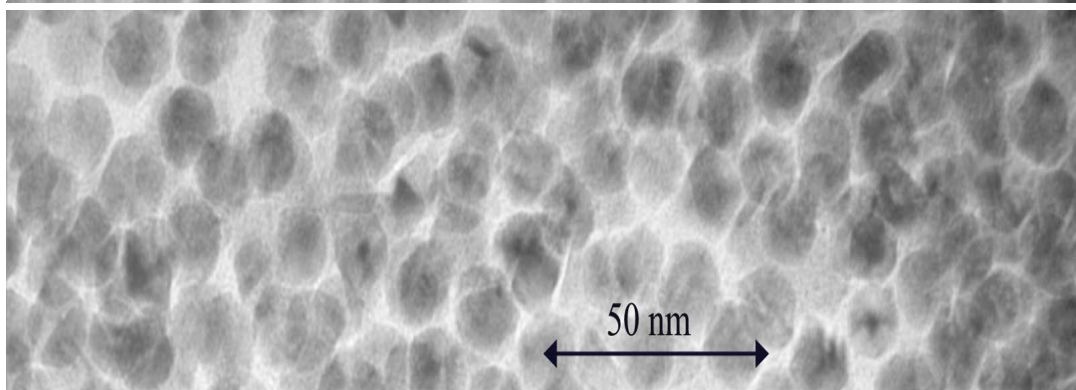


Abbildung 42: TEM-Aufnahme von Pd/Rh 2s-Kolloiden

Die starke Überlappung der einzelnen Teilchen kommt durch die hohe Konzentration der Probenlösung zustande. Trotzdem sind die einzelnen Kolloidteilchen gut zu unterscheiden, so dass eine Auswertung durchgeführt werden konnte. Die bimetallicen Pd/Rh 2s-Kolloide zeigen einen ausgesprochen einheitlichen Aufbau, und es sind keine kleineren Teilchen zu erkennen, was auf ein Aufwachsen des Rhodiums hindeutet. Eine schalenförmige Struktur kann aber aus den TEM-Aufnahmen nicht ausdrücklich bestätigt werden, da die Kontrastunterschiede von Palladium und Rhodium zu gering sind.

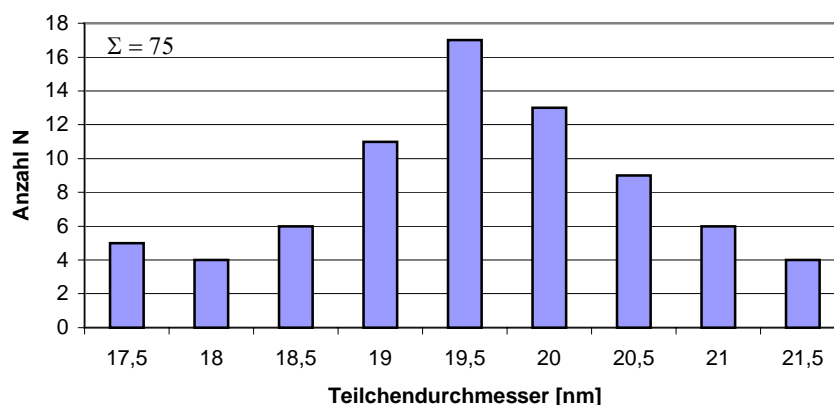


Abbildung 43: statistische Größenverteilung von Pd/Rh 2s-18,5/19,6-Kolloide

Aus den TEM-Aufnahmen der Pd/Rh 2s-Kolloide wurde eine mittlere Größe von $19,6 \pm 1,0$ nm ermittelt. Die Größenverteilung (s. Abb. 43) hat das gleiche Aussehen wie die des eingesetzten Palladium-Sols. Auch die gefundene mittlere Größe entspricht dem erwarteten Größenzuwachs. Sowohl die TEM-Aufnahme als auch die statistische Größenverteilung sprechen eindeutig für ein Aufwachsen des Rhodiums. Bemerkenswert ist, dass eine dem Palladium-Sol entsprechende Standardabweichung gefunden wurde. Dies zeigt, dass das Rhodium völlig gleichmäßig auf die vorhandenen Palladium-Keime aufgewachsen ist. Es kann daher als bewiesen angesehen werden, dass die Synthese von bimetallic Pd/Rh 2s-Nanoteilchen erfolgreich durchgeführt worden ist.

In einer weiteren Synthese wurde die für bimetallic Pd/Rh 4s-Nanoteilchen berechnete Menge eingesetzt. Abbildung 44 zeigt die TEM-Aufnahme von Pd/Rh 4s-Nanoteilchen.

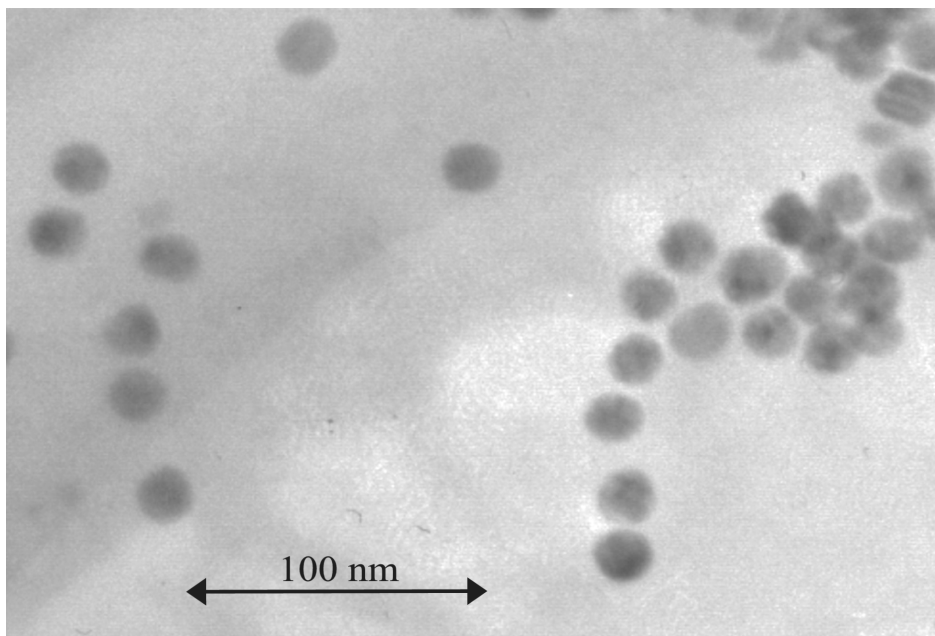


Abbildung 44: TEM-Aufnahme von Pd/Rh 4s-Nanoteilchen

Auch auf dieser TEM-Aufnahme konnten keine kleinen Teilchen nachgewiesen werden, wie sie bei einem separaten Wachstum der Rhodium-Kolloide zu erwarten wären. Aus den TEM-Aufnahmen der synthetisierten Pd/Rh-Nanoteilchen konnte die in Abb. 45 dargestellte Größenverteilung ermittelt werden.

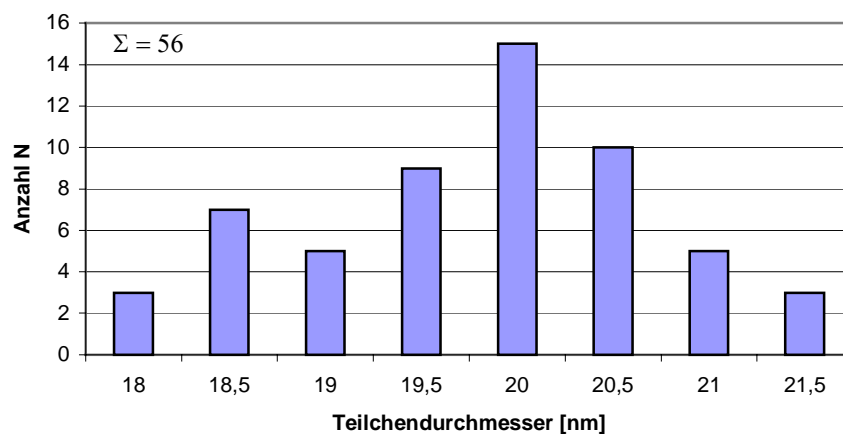


Abbildung 45: Statistische Größenverteilung von Pd-Rh 4s-Nanoteilchen

Auch diese Größenverteilung entspricht weitestgehend der Verteilung des eingesetzten Palladium-Sols. Auffallend ist der erhöhte Anteil von Teilchen mit einer Größe von 18,5 nm. Dies könnte auf ein ungleichmäßiges Aufwachsen des Rhodium zurückzuführen sein, was ein vermehrtes Auftreten der ursprünglichen Teilchengröße bedingen würde. Die Abweichung liegt aber noch im Bereich der Messungenauigkeit. Die berechnete mittlere Größe von $19,8 \pm 0,9$ nm weicht auch etwas von dem erwarteten Wert von 20,3 nm ab. Wie aus der graphischen Auswertung aber deutlich zu erkennen ist, liegt das Maximum der Verteilung bei 20 nm und entspricht damit, da die Erfassungsgrenze bei 0,4 nm liegt, fast genau der erwarteten Größe. Es ist also festzuhalten, dass auch bei der Synthese von Pd/Rh 4s-Nanoteilchen ein vollständiges Aufwachsen des Rhodiums stattfindet. Im Gegensatz zu den Pd/Rh 2s-

Nanoteilchen erfolgt hier das Aufwachsen aber nicht so gleichmäßig, wie ein vermehrtes Auftreten von 18,5 nm großen Teilchen und eine deshalb etwas stärker abweichende statistische mittlere Größe anzeigt. Sowohl die Abweichung der mittleren Größe, als auch das Maximum der Verteilung liegen noch innerhalb der Meßungenauigkeit. Man kann daher sagen, dass es gelungen ist bimetallische Pd/Rh 4s-Nanoteilchen herzustellen.

Abschließend wurde noch ein unter 3.1.2 beschriebenes Palladium-Sol mit der für ein Pd/Rh 7s-Nanoteilchen berechneten Menge Rhodium versetzt und mit Ethanol reduziert. Abbildung 46 zeigt das Aussehen der dargestellten bimetallischen Pd/Rh 7s-Nanoteilchen:

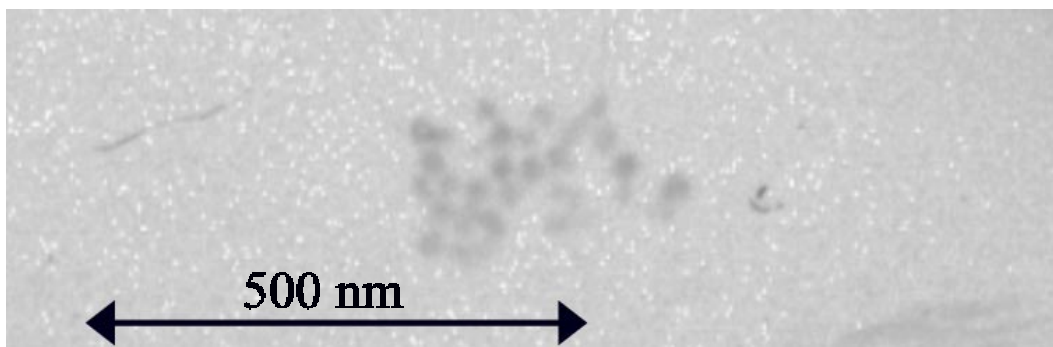


Abbildung 46: TEM-Aufnahme Pd/Rh 7s-Nanoteilchen.

Die in Abbildung 46 gezeigten Pd/Rh 7s-Kolloide sind aus einer sehr stark verdünnten Lösung aufgenommen. Aus diesem Grund musste eine erheblich geringere Auflösung gewählt werden, um eine ausreichende Anzahl von Teilchen erfassen zu können. Die Aufnahme wurde trotzdem in die Arbeit aufgenommen, weil die weiteren mit konzentrierteren Proben angefertigten Aufnahmen eine wesentlich schlechtere Schärfe aufwiesen und daher nicht auswertbar waren. Da die einzelnen Teilchen gut unterscheidbar sind und ein sehr großer Bereich erfasst wurde, kann das Auftreten von kleineren Teilchen bei einer

genauen Untersuchung der Aufnahmen ausgeschlossen werden. Auch zeigen die auf der Aufnahme sichtbaren Teilchen einen einheitlichen Aufbau. Aus den TEM-Aufnahmen konnte die unter Abb. 47 aufgeführte statistische Größenverteilung ermittelt werden.

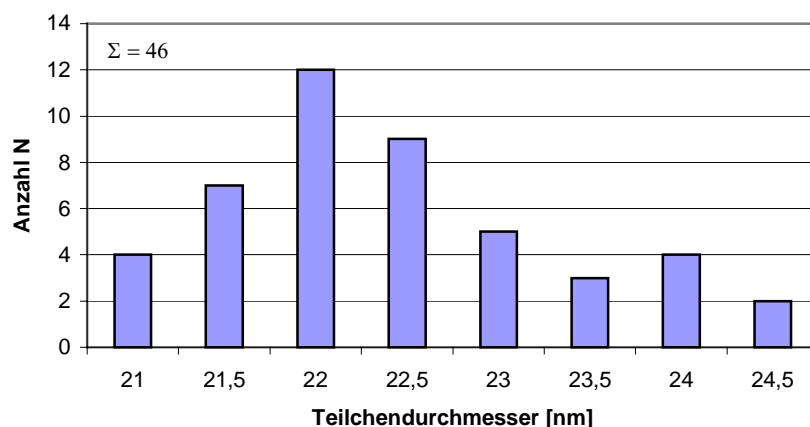


Abbildung 47: statistische Größenverteilung von Pd/Rh 7s-Kolloidein stabilisiert mit TPPTS.

Die berechnete Größenverteilung gleicht, mit ihrer Häufung der Teilchen bei größeren Durchmessern deutlich der Verteilung des Palladium-Sol. Im Gegensatz zu den Pd/Rh 4s-Nanoteilchen können hier keine Teilchen der ursprünglichen Palladium-Größe nachgewiesen werden. Durch die weitaus größere eingesetzte Menge an Rhodium wird auch bei einem eventuell ungleichmäßigen Aufwachsen die Größe des resultierenden bimetalischen Kolloids so verändert, dass ein Auftreten von Teilchen in der Größenordnung des Palladium-Sols nicht zu erwarten ist. Die gefundene mittlere Größe von $22,3 \pm 1,1$ nm weicht mit 0,7 nm am stärksten von allen drei dargestellten bimetalischen Nanoteilchen, von dem berechneten Wert ab. Es handelt sich bei dem synthetisierten Kolloid also eher um ein bimetalisches Nanoteilchen mit einer Schichtdicke der äußeren Hülle von 8 Atomlagen. Das Fehlen von kleineren Teilchen und das gleichmäßige Anwachsen der Teilchen, erkennbar bei einem Vergleich mit der Größenverteilung des

eingesetzten Palladiums, beweist eindeutig ein Aufwachsen des Rhodiums. Alle dargestellten Nanoteilchen ließen sich mindestens 7 mal isolieren und wieder in Lösung bringen. Es ist also gelungen, mit der Keim-Wachstums-Methode und Ethanol als Reduktionsmittel bimetallische Pd/Rh-Nanoteilchen einer Schichtdicke der äußeren Hülle von ungefähr 2-, 4- und 8 Atomlagen reproduzierbar zu synthetisieren. Zur weiteren Charakterisierung der Pd/Rh-Nanoteilchen wurde der Metallgehalt der bimetallischen Kolloide bestimmt.

3.3.4 Elementaranalysen der bimetallischen Pd/Rh-Nanoteilchen

Aus den TEM-Aufnahmen können die Ausmaße des inneren Palladiumkerns und der äußeren Rhodiumschale berechnet werden. Dabei entspricht die Größe des eingesetzten Palladium-Sols der Größe des Metallkerns, und die Schichtdicke der Rhodiumschale ist durch die Differenz von Palladium-Sol und Endgröße der bimetallischen Nanoteilchen gegeben. Aus den Radien der Palladium- und Rhodiumatome werden dann die Anzahl der Schalen ermittelt werden. Mit der Formel (3) für das „Full-Shell-Konzept“ kann die Zahl der Atome im Metallkern und in der Schale und damit das Verhältnis der Metalle für die jeweiligen Nanoteilchen bestimmt werden. Dieser Wert kann dann mit den experimentell bestimmten Verhältnissen verglichen werden. Zur experimentellen Bestimmung des Metallverhältnisses in den bimetallischen Nanoteilchen wurde von allen verwendeten Nanoteilchen eine Elementaranalyse durchgeführt.

Die Bestimmung des Palladium- und Rhodiumgehalts erfolgte mittels AAS.

Da die Metalle in der AAS in atomar aufgeschlossener Form vorliegen müssen war es notwendig, die Nanoteilchen in einem besonderen Verfahren aufzuschließen. Der Aufschluss von Rhodium konnte erst

unter erhöhtem Druck mit konzentrierter Salz- und Schwefelsäure erreicht werden. Auf diese Weise gelang die Bestimmung der Metallwerte für die bimetallischen Pd/Rh 2s- und Pd/Rh 4s-Nanoteilchen. Tabelle 6 fasst die berechneten und experimentell gefundenen Werte zusammen.

Tabelle 6: Berechnete und experimentelle Verhältnisse von Palladium und Rhodium in den synthetisierten Nanoteilchen

Dicke der äußeren Metallschicht	ber. Mengenverhältnis von Pd : Rh	exp. Mengenverhältnis von Pd : Rh
2 Atomlagen	4,99 : 1	5,09 : 1
4 Atomlagen	1,45 : 1	1,43 : 1

Die experimentell bestimmten Werte für die Pd/Rh 2s- bzw. Pd/Rh 4s-Kolloiden stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein und deuten ebenfalls das schalenförmige Aufwachsen des Rhodiums hin. Sowohl die angefertigten TEM-Aufnahmen als auch die aus den Elementaranalysen ermittelten Metallverhältnisse bestätigen ein Aufwachsen des Rhodiums auf das Palladium.

3.3.5 Bimetallische Pt/Rh-Nanoteilchen

Nachdem durch die Darstellung der bimetallischen Pd/Rh-Kolloide, auch mit variabler Dicke der Rhodiumschicht, die grundsätzliche Möglichkeit des Aufbringens von Rhodium auf ein anderes Metall bewiesen worden ist, wurde abschließend das Pt/Rh-System untersucht. Analog den synthetisierten Pd/Rh-Nanoteilchen wurden auch die Pt/Rh-Nanoteilchen mit unterschiedlicher Dicke der äußeren Rhodiumschicht nach der Keim-Wachstum-Methode dargestellt. Die Reduktion des Rhodiums erfolgte durch Ethanol. Es wurden nur Kolloide aufgenommen, die mindestens 7-mal isoliert und redispergiert

werden konnten. Tabelle 7 führt die zur Synthese der bimetallicchen Pt/Rh-Kolloide benötigte Menge an Rhodium(II)-acetat auf.

Tabelle 7: Berechnung der benötigten Menge an ionischem Metall zur Erzeugung der gewünschten Schichtdicke der äußern Schicht der synthetisierten bimetallicchen Nanoteilchen nach Formel 9

Molmenge des kolloidalen Metalls n_m [mol]	Resultierender Gesamtradius d_{res} [nm]	Anzahl Atomlagen	ber. Molmenge an Rhodium(II)- acetat n_i [mol]
$3,7 \cdot 10^{-4}$	4,4	2	$3,8 \cdot 10^{-4}$
$3,7 \cdot 10^{-4}$	5,2	4	$9,4 \cdot 10^{-4}$
$3,7 \cdot 10^{-4}$	6,6	7	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Als Edukte wurden das unter 3.1.3 beschriebene Platin-Sol und die für die entsprechende Schichtdicke benötigten Menge Rhodium(II)-acetat verwendet. Als Reduktionsmittel wurde Ethanol eingesetzt. Die Stabilisierung erfolgte wie bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanoteilchen durch die Zugabe von TPPTS zu der Reaktionslösung. Abbildung 48 zeigt eine TEM-Aufnahme von Pt/Rh 2s-Kolloiden.

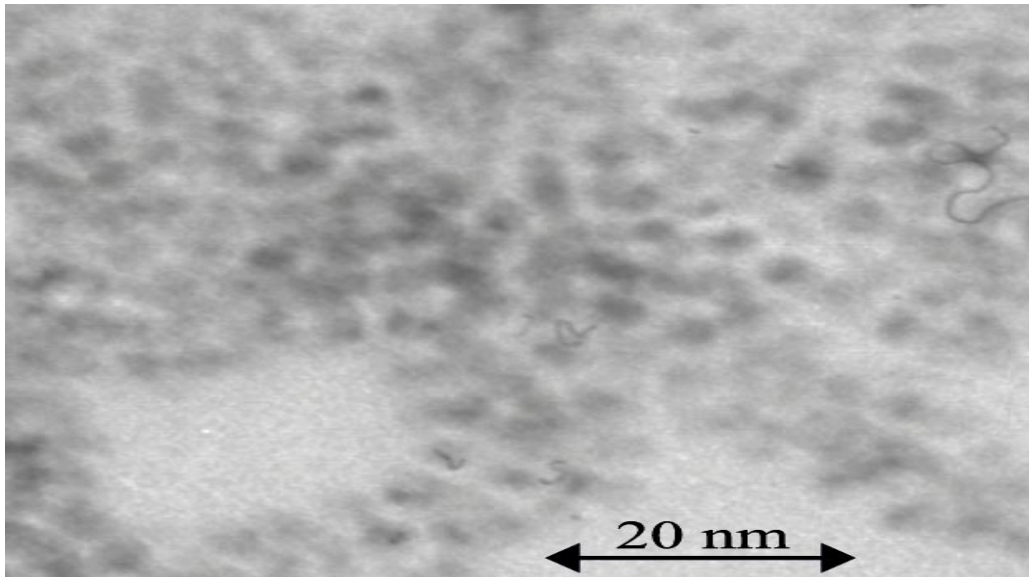


Abbildung 48: TEM-Aufnahme von Pt/Rh 2s-Nanoteilchen

Die einzelnen Teilchen sind aufgrund der geringen Schärfe der Aufnahme schwer zu erkennen. Bei den abgrenzbaren Teilchen ist aber dennoch ein einheitlicher Aufbau zu feststellbar. Da die stabilisierten Rhodium-Kolloide ebenfalls in einer Größenordnung von 3,6 nm vorliegen ist sehr schwer zu entscheiden, ob hier auch diskrete Rhodium-Kolloide vorliegen. Der Kontrastunterschied zwischen Platin und Rhodium ist ebenfalls zu gering, um die Nanoteilchen den verwendeten Metallen zuordnen zu können. Aus den TEM-Aufnahmen der dargestellten Pt/Rh-Kolloide wurde folgende Größenverteilung erhalten (Abb. 49):

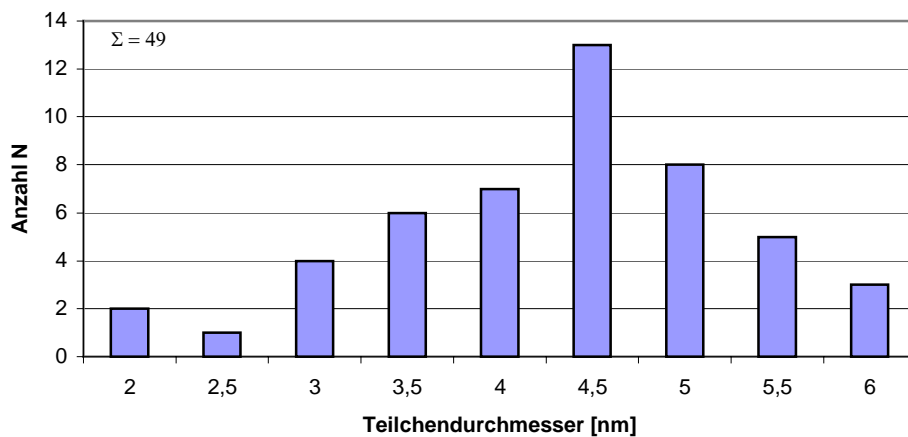


Abbildung 49: Statistische Größenverteilung bimetallischer Pt/Rh 2s-Kolloide

Es wurde eine mittlere Größe von $4,3 \pm 1,0$ nm ermittelt. Die Größenverteilung zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die für das unstabilisierte Platin-Sol ermittelte Verteilung. Das Maximum hat sich ebenfalls von 3,5 nm beim Platin-Sol auf 4,5 nm bei den bimetallischen Pt/Rh-Kolloiden verschoben. Dieser Befund und die Tatsache dass keine Teilchen vermehrt bei 3,5 nm auftreten, wie es bei einem separaten Wachstum von Rhodium-Kolloiden zu erwarten wäre, deutet auf ein Aufwachsen des Rhodiums auf die Platin-Keime hin. Auch die mittlere Größe der bimetallischen Kolloide entspricht dem durch Anwendung der Formel 9 berechneten Wert von 4,4 nm. Anhand der gefundenen Ergebnisse lässt sich festhalten, dass es gelungen ist bimetallische Pt/Rh 2s-Nanoteilchen darzustellen.

Von den synthetisierten Pt/Rh 4s-Kolloiden wurde die in Abbildung 50 aufgeführte TEM-Aufnahme erhalten.

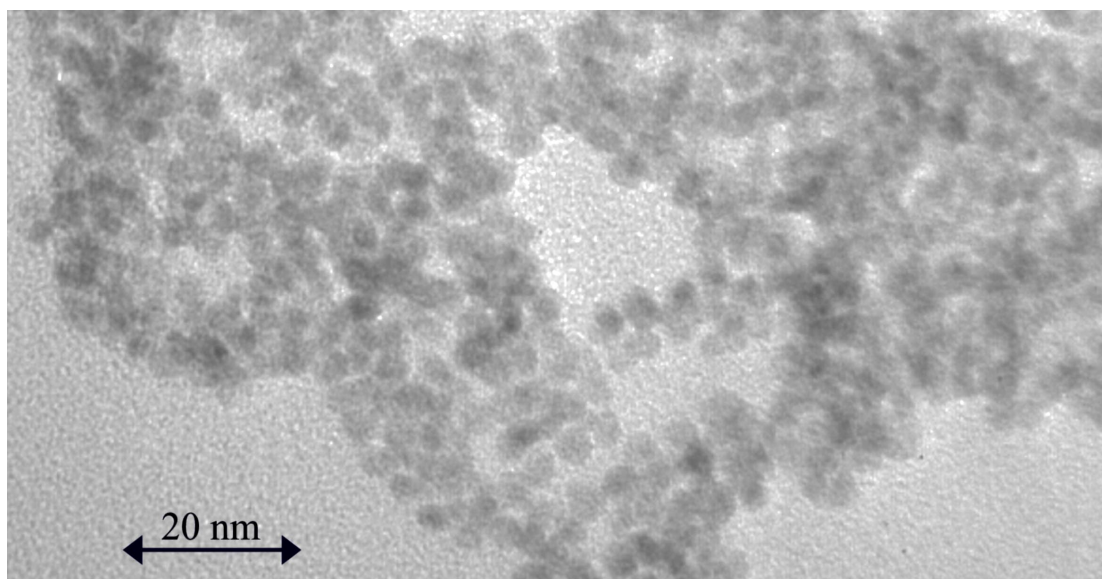


Abbildung 50: TEM-Aufnahme bimettallischer Pt/Rh 4s-Kolloide

Auch auf dieser TEM-Aufnahme ist ein einheitlicher Aufbau der bimettallischen Teilchen zu erkennen. Die statistische Auswertung ergab die in Abbildung 51 gezeigte Größenverteilung:

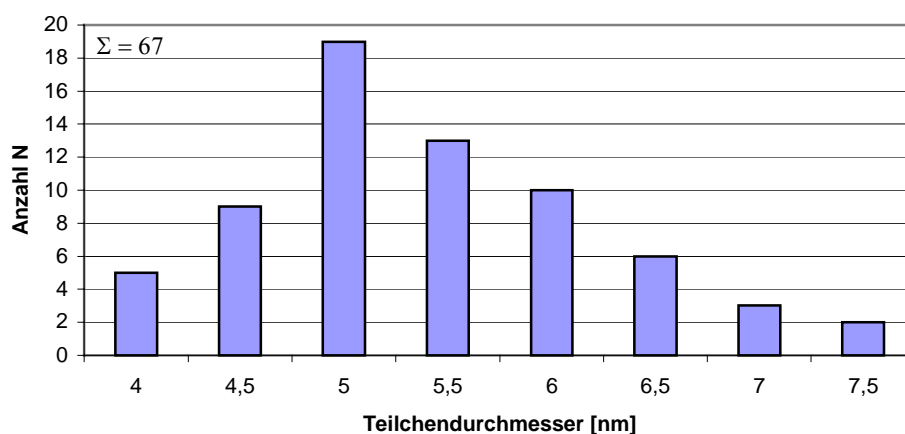


Abbildung 51: Statistische Größenverteilung von Pt/Rh 4s-Kolloiden

Analog der Größenverteilung des eingesetzten Platin-Sol besitzt die Verteilung der bimettallischen Nanoteilchen eine unsymmetrische Gaußverteilung mit einem steilen Anstieg und einem wesentlich flacheren Absinken der Kurve. Das eingesetzte Platin-Sol ist von 3,6 nm

auf 5,4 nm in den bimetallicen Nanoteilchen angewachsen. Dies entspricht angenähert dem rechnerisch erwarteten Wert von 5,3 nm und bedeutet ungefähr eine äußere Rhodiumschicht von 4 Atomlagen. Ein isoliertes Wachstum von Rhodium-Kolloiden konnte ebenfalls nicht festgestellt werden, da keine Teilchen mit einer Größe von 3,6 nm gefunden wurden. Es kann also festgehalten werden, dass es gelungen ist, bimetalliche Pt/Rh 4s-Kolloide darzustellen.

Zum Abschluss der Synthese der Pt/Rh-Nanoteilchen wurden noch Pt/Rh 7s-Nanoteilchen dargestellt. Abbildung 52 zeigt eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Kolloide.

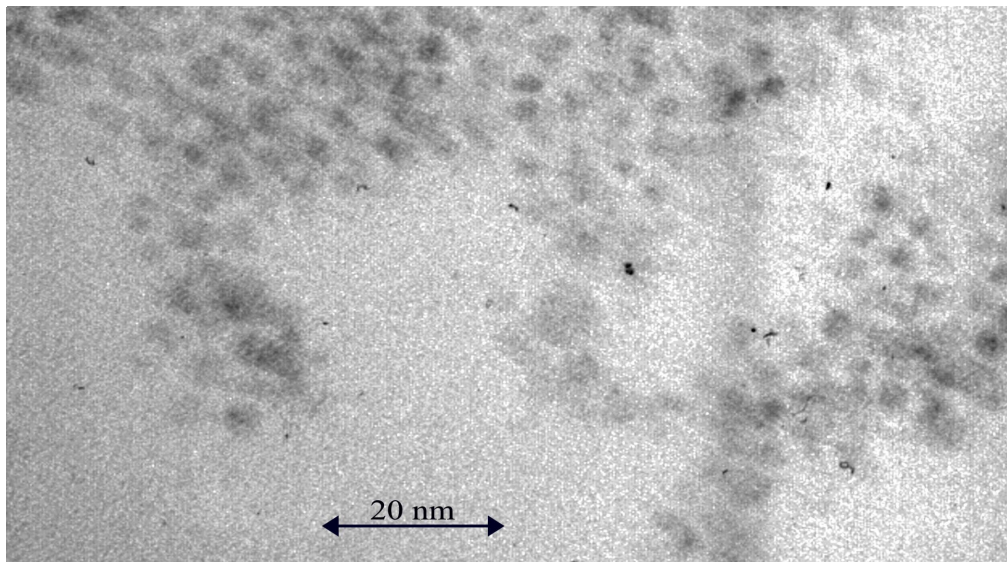


Abbildung 52: TEM-Aufnahme von Pt/Rh 7s-Kolloiden.

Obwohl alle erhaltenen TEM-Aufnahmen sehr unscharf waren, konnten mehrere Aufnahmen ausgewertet werden. Aufgrund dieser Auswertung wurde die folgende Größenverteilung erhalten (Abb. 53):

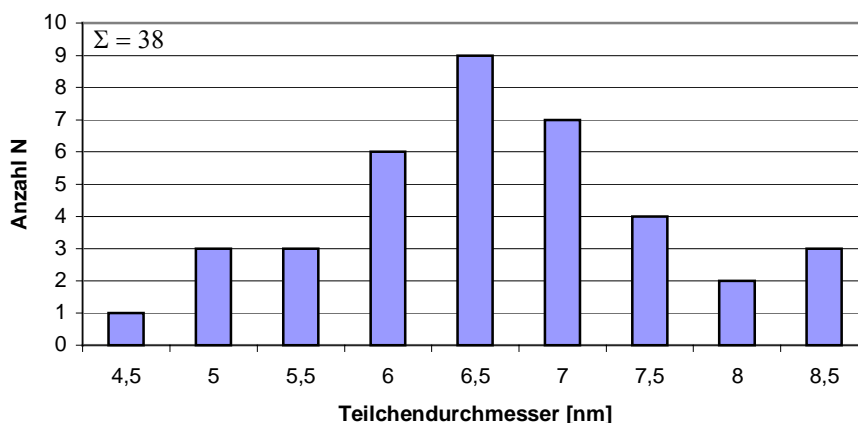


Abbildung 53: Statistische Größenverteilung Pt/Rh 7s-Nanoteilchen

Wegen der geringen Anzahl an erfassten Teilchen ist die erhaltene Größenverteilung nicht sehr aussagekräftig. Die gesamte Größenordnung des Kolloids erstreckt sich nur über 4 nm mit einem deutlichen Maximum bei 6,5 nm und einer Standardabweichung von ± 1 nm. Mehr als 2/3 der Teilchen sind in einem Bereich von 6 - 7 nm konzentriert. Es kann also trotz der höheren Standardabweichung von einem weitestgehend monodispersen System gesprochen werden. Die mittlere Größe des eingesetzten Platin-Sols ist von $3,6 \pm 0,7$ nm auf $6,5 \pm 1$ nm angestiegen. Dieser Anstieg entspricht genau dem für Pt/Rh 7s-Partikel berechneten Wert. Die Synthese von Pt/Rh 7s-Kolloiden ist ebenfalls gelungen.

Analog den der Synthese der Pd/Rh-Kolloide, ist Rhodium auch auf Platin-Kolloiden aufgewachsen, wobei es im Falle der bimetalischen Pt/Rh-Kolloiden schwieriger ist ein eventuell getrenntes Wachstum von Rhodium-Partikel zu erkennen, da die eingesetzten Platin-Nanoteilchen in der gleichen Größenordnung vorliegen. Das Anwachsen der Größe der bimetalischen Pt/Rh-Kolloiden entspricht aber exakt dem erwarteten Wert für ein Aufwachsen des Rhodiums, sodass auch hier

von einer gelungenen Synthese der bimetallischen Pt/Rh-Nanoteilchen mit variabler Rhodium-Schichtdicke ausgegangen werden kann.

3.4 Katalytische Untersuchungen

Ziel dieser Arbeit ist neben der Synthese bimetallischer Kolloide der Platingruppe die Ermittlung eines möglichen elektronischen Einflusses des inneren Metallkerns auf die äußere Metallschicht des zweiten Metalls. Dafür bietet sich die Katalyse an, da zum einen alle verwendeten Metalle eine ausgeprägte katalytische Aktivität besitzen. Um einen Wechselwirkung der Metalle erkennen zu können, müssen in einem ersten Schritt die monometallischen Nanoteilchen auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Sind diese Eigenschaften bestimmt, werden die bimetallischen Kolloide unter identischen Bedingungen untersucht. Dabei auftretende Unterschiede im katalytischen Verhalten können ursächlich auf den Einfluss des inneren Metalls auf die äußere Metallschicht zurück geführt werden.

Die dargestellten Cluster und Kolloide kommen grundsätzlich in einer trägerfixierten Form als heterogene Katalysatoren zum Einsatz, da sie in Lösung zu instabil sind und es schon innerhalb eines Katalysezyklus zur Zersetzung kommt. Als Trägermaterial wird Aktivkohle verwendet, da dieses zum einen selbst katalytisch inaktiv ist, zum anderen aber über eine sehr große Oberfläche verfügt. Des weiteren lassen sich alle synthetisierten Nanoteilchen leicht auf Aktivkohle fixieren. Ein weiterer Vorteil ist die Vergleichbarkeit der erhaltenen Werte, da schon sehr viele heterogenen Katalysen mit Aktivkohle als Trägermaterial bekannt sind. Experimentell ist die Dotierung der Aktivkohle durch Zutropfen der entsprechenden Lösung des Kolloids zu einer Suspension der Aktivkohle in dem gleichen Lösungsmittel sehr leicht durchführbar. Als Lösungsmittel wurde bei allen Versuchen Wasser verwendet. Durch die

völlige Entfärbung der Lösung wird die quantitative Adsorption der Nanoteilchen angezeigt. Eine gleichmäßige Belegung der Aktivkohle mit den Nanoteilchen wird durch ein intensives Rühren über mindestens 48 Stunden gewährleistet. Daran schließt sich eine Isolierung durch Filtration und Trocknung im Drehschiebervakuum an. Die so erhaltenen Katalysatoren werden unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Als Kenngrößen der Katalyse werden die sogenannte Turn-Over-Frequency (TOF) und die Selektivität S verwendet. Die TOF ist definiert als Umsatz, bezogen auf die Zahl der aktiven Zentren und die Zeiteinheit^[40]. Da es aber sehr schwierig ist, eine genaue Bestimmung der aktiven Zentren durchzuführen, wird in dieser Arbeit eine abgewandelte Definition der TOF verwendet, die sich auf die Umsetzung eines Stoffes i pro Zeiteinheit und verwendeter Menge an Katalysator bezieht.

$$TOF = \frac{\Delta n_i}{\Delta t * n_{MetallKat}}$$

mit Δn_i = Differenz der Stoffmenge an Produkt i
 Δt = Zeitintervall
 $n_{MetallKat}$ = Stoffmenge an verwendeten Katalysator

Die Aktivität wird also auf die gesamte eingesetzte Metallmenge bezogen und nicht auf die Anzahl der verwendeten aktiven Zentren. Als Reaktionsrate wird die Bildungsgeschwindigkeit eines Produktes i verwendet. Bei einer Selektivität von 100 % entspricht diese Definition des TOF-Wert dem Site-Time-Yield STY. Die Selektivität ist definiert als Bildungsgeschwindigkeit eines Produktes im Vergleich zur Abnahmegeschwindigkeit des Eduktes.

$$S = \frac{n_{\text{Produkt}} - n_{\text{Produkt}}^0}{n_{\text{Edukt}}^0 - n_{\text{Edukt}}} * 100$$

mit n_{Produkt}^0 = Stoffmenge in mol des Produktes beim Start der Reaktion

n_{Produkt} = maximale Stoffmenge in mol des Produktes

n_{Edukt}^0 = Stoffmenge in mol des Eduktes beim Start der Reaktion

n_{Edukt} = Stoffmenge in mol des Eduktes zur Zeit des Auftretens des Maximum an Produkt

3.4.1 Katalytische Hydrierung von 2-Hexin mit monometallischen Katalysatoren

Aus der Literatur ist bekannt, dass alle Metalle der Platingruppe in der Lage sind, ungesättigte Kohlenwasserstoffe katalytisch zu hydrieren. Aus den Arbeiten von Lantermann^[24], Maihack^[41], West^[29] und anderen weiß man, dass bei der Hydrierung von 2-Hexin mit Palladium, Rhodium und Platin ausreichende Unterschiede im Reaktionsverlauf und der Hydrierungsdauer auftreten, um eine Abweichung im Verhalten der bimetalischen Katalysatoren erkennen zu können. 2-Hexin wurde außerdem als Edukt für die Hydrierung verwendet da, wie unter 1.8.1 angeführt, zum einen mehrere Produkte in unterschiedlichen Mengen entstehen, zum anderen neben der vollständigen Hydrierung zu Hexan spezifisch ein Nebenprodukt bei jedem Metall der Platingruppe bevorzugt gebildet wird. Die Hydrierung von 2-Hexin ist also hervorragend zur Untersuchung der Selektivität eines Katalysators geeignet. Aufgrund der auftretenden weiteren Nebenprodukte kann der Reaktionsverlauf sehr gut verfolgt und mit anderen Katalysen verglichen werden.

Um etwaige Abweichungen im katalytischen Verhalten der bimetalischen Katalysatoren untersuchen zu können, wurde in einem ersten Schritt das Verhalten der monometallischen Kolloide untersucht. Als Lösungsmittel diente Ethanol. Diese und alle anderen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hydrierungen erfolgten nach der unter 5.16 beschriebenen Versuchsvorschrift. Der Reaktionsverlauf der katalytischen Hydrierung von 2-Hexin mit 3,6 nm Rhodium-Kolloiden wird in Abb. 54 dargestellt.

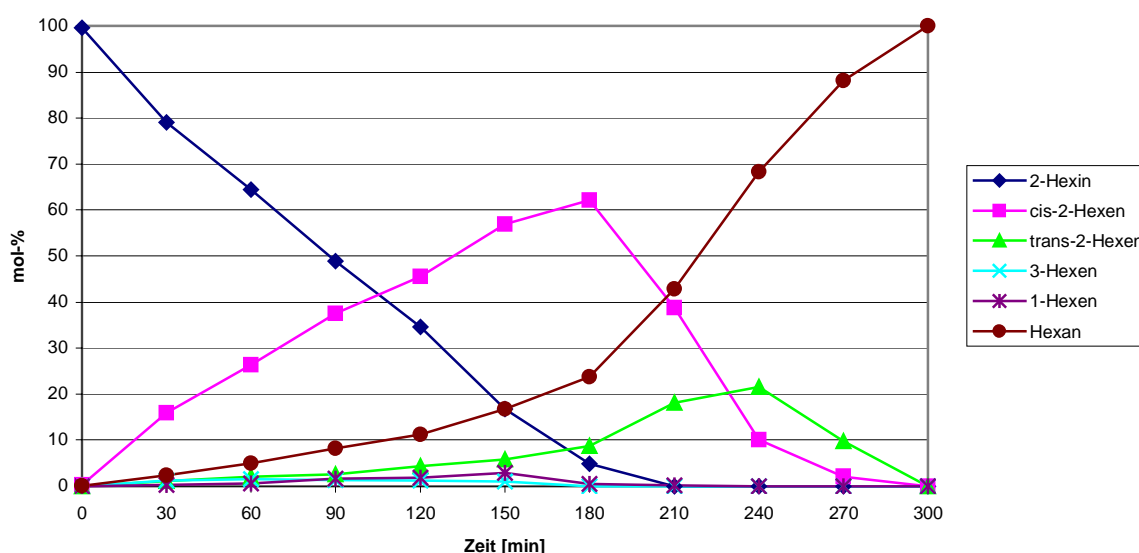


Abbildung 54: Hydrierung von 2-Hexin mit 3,6 nm Rhodium-Kolloiden. Lösungsmittel: Ethanol

Als erster Schritt wird bevorzugt cis-2-Hexen gebildet, erkennbar an der größten Bildungsgeschwindigkeit. Erst wenn cis-2-Hexen verstärkt hydriert wird, steigt der Anteil an trans-2-Hexen auf über 20 % an. Weitere Nebenprodukte werden nicht gebildet. Die Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen hat einen Wert von: 66,56 %. Der TOF-Wert für cis-2-Hexen beträgt: $2,06 \text{ min}^{-1}$, der TOF-Wert für Hexan: $1,99 \text{ min}^{-1}$.

Als zweite Reaktion wurde die Hydrierung von 2-Hexin an auf Aktivkohle fixierten 18,5 nm Palladium-Kolloiden durchgeführt. Abb. 55 zeigt den Reaktionsverlauf der Hydrierung:

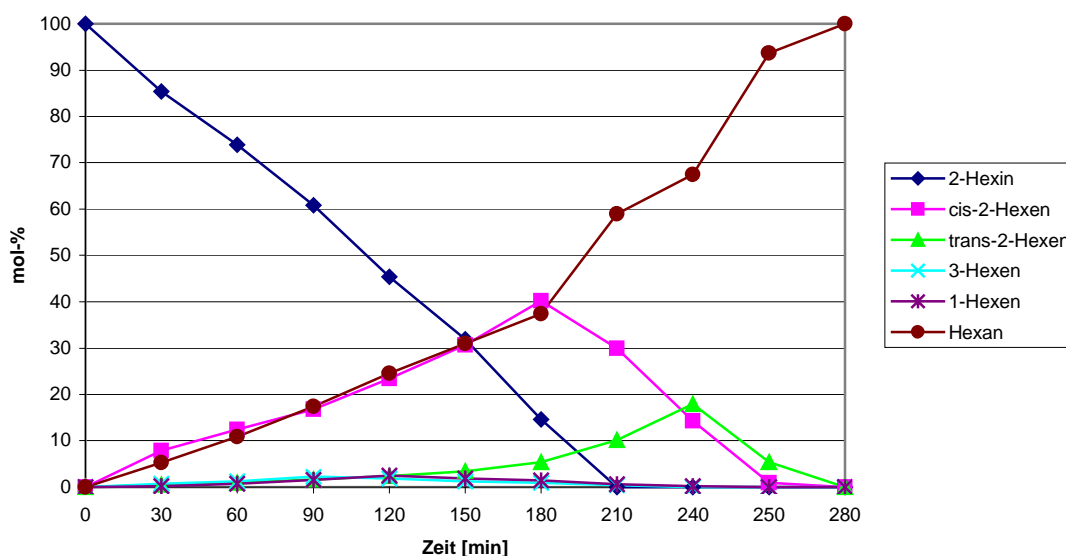


Abbildung 55: Hydrierung von 2-Hexin an 18,5 nm Pd-Kolloiden. Lösungsmittel: Ethanol

Auffallend bei dieser Hydrierung ist, dass sowohl die Bildung von cis-2-Hexen als auch die Bildung von Hexan fast identische Geschwindigkeiten besitzen. Zeitgleich mit der Bildung von cis-2-Hexen wird also ein gleich großer Anteil an Hexan gebildet. Verlauf und Menge der entstehenden Nebenprodukte sind vergleichbar mit der Hydrierung, die im Falle der 3,6 nm Rhodium-Nanoteilchen beobachtet wurde. Auch beim Palladium wird erst verstärkt trans-2-Hexen gebildet, wenn die Hydrierung von cis-2-Hexen einsetzt. Der maximale Anteil des entstandenen trans-2-Hexens liegt auch bei dieser Hydrierung bei ca. 20 %. Die Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen beträgt 47,80 % und liegt damit deutlich unter dem für Rhodium gefundenen Wert von 66,56 %. Die TOF-Werte für cis-2-Hexen und Hexan ergeben sich zu $\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}} = 1,78 \text{ min}^{-1}$ und $\text{TOF}_{\text{Hexan}} = 2,13 \text{ min}^{-1}$. Es wird also, verglichen mit

dem 3,6 nm Rhodium-Kolloid, langsamer cis-2-Hexen und wesentlich schneller Hexan gebildet. Dies ist auch an der geringeren Gesamtreaktionsdauer zu erkennen.

Zwischen den untersuchten monometallischen Rhodium- und Palladium-Nanoteilchen bestehen also signifikante Unterschiede, die zur Identifikation eines abweichenden katalytischen Verhalten der bimetallichen Kolloide herangezogen werden können.

Als nächstes wurde die Hydrierung von 2-Hexin mit Pd/Rh 2s-, Pd/Rh 4s- und Pd/Rh 7s-Kolloiden untersucht. Alle Hydrierungen waren nach mehr als 14 Tagen noch nicht abgeschlossen. Teilweise war nach Ablauf dieser Zeit weniger als 50 % des 2-Hexins umgesetzt worden. Durch das Verhalten bei der Synthese der Kolloide war die ausgeprägte Affinität von Rhodium zu Sauerstoffverbindungen bekannt. Es erscheint deshalb möglich, dass das als Lösungsmittel eingesetzte Ethanol die Hydrierung der bimetallichen Kolloide verlangsamt. Aus diesem Grund wurde Ethanol als Lösungsmittel durch einen unpolaren, sauerstofffreien Kohlenwasserstoff ersetzt. Es wurde n-Heptan gewählt, da dieses schon häufiger in der heterogenen Katalyse als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Zur Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten mussten die Hydrierungen mit den monometallischen Rhodium- bzw. Palladium-Kolloiden mit n-Heptan als Lösungsmittel wiederholt werden. Abb. 56 stellt den Verlauf

der Hydrierung von 2-Hexin mit 3,6 nm Rhodium-Kolloiden dar.

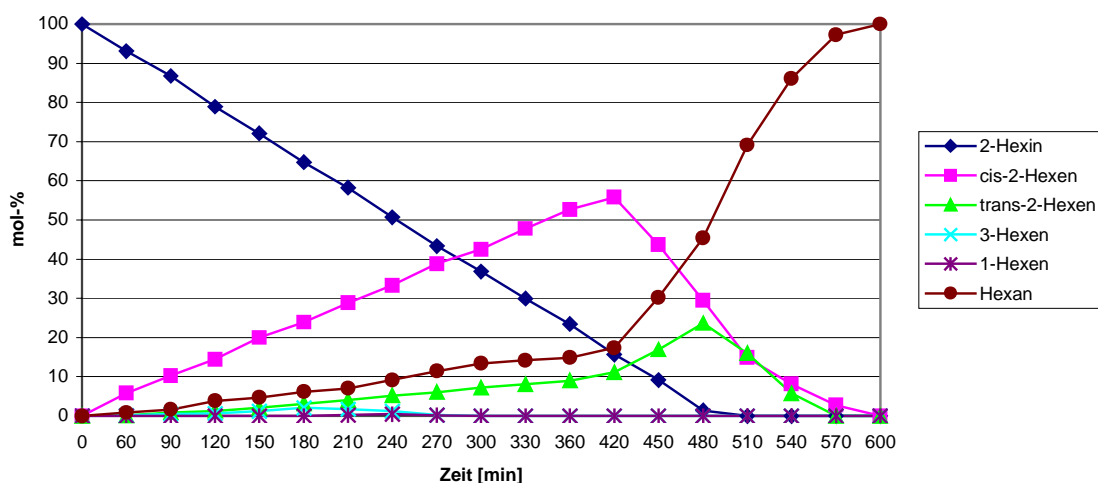


Abbildung 56: Hydrierung von 2-Hexin an 3,6 nm Rhodium-Kolloiden. Lösungsmittel: n-Heptan

Entgegen der Annahme, dass n-Heptan die Hydrierung beschleunigen würde, da keine Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche auftreten können, tritt bei den Rhodium-Kolloiden eine deutlichen Verlangsamung der Reaktion ein. Die gesamte Reaktionsdauer hat sich von 300 min mit Ethanol auf 600 min mit n-Heptan, verdoppelt. Der eigentliche Reaktionsverlauf und die Zusammensetzung der gebildeten Produkte ist dagegen identisch.

Die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, beträgt: 67,18 %. Folgende TOF-Werte wurden erhalten: $\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}} = 1,06 \text{ min}^{-1}$ und $\text{TOF}_{\text{Hexan}} = 1,33 \text{ min}^{-1}$. Es wurden somit, wie bei dem vergleichbaren Reaktionsverlauf zu erwarten war, eine ähnliche Selektivität festgestellt. Da in die Berechnung der TOF-Werte das Zeitintervall der benötigten Hydrierung eingeht und die eingesetzte Menge an Katalysator konstant gehalten wurde, sind die berechneten TOF-Werte deutlich niedriger als die Werte, die beim Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel erhalten worden sind. In einem weiteren Versuch wurde die Hydrierung von 2-Hexin mit 18,5 nm Palladium-Kolloiden untersucht. Abb. 57 zeigt den

Reaktionsverlauf der Hydrierung:

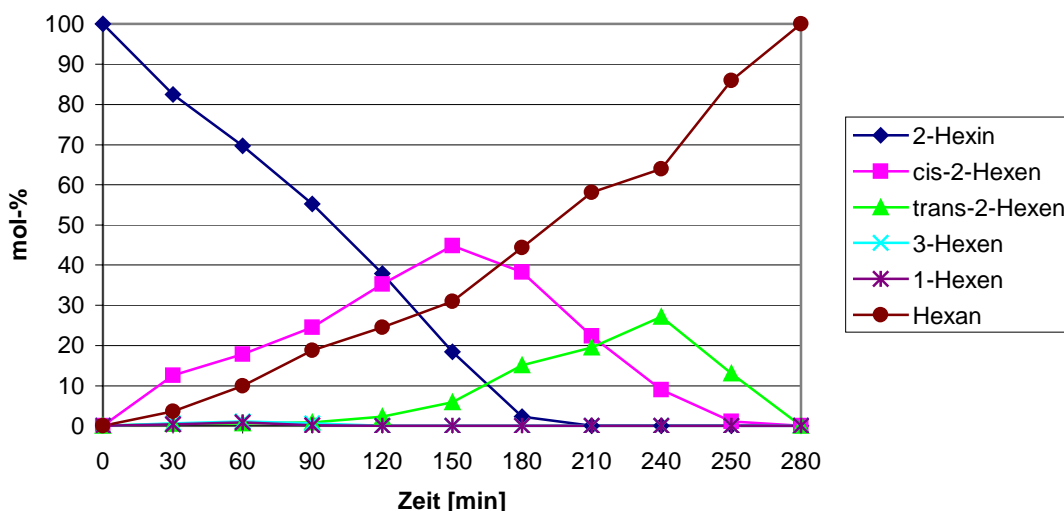


Abbildung 57: Hydrierung von 2-Hexin mit 18,5 nm Palladium-Kolloiden. Lösungsmittel: n-Heptan

Im Gegensatz zum Rhodium erfolgt hierbei keine Verlangsamung der Reaktion. Die Gesamtreaktionsdauer beträgt sowohl beim Einsatz von Ethanol als auch von n-Heptan 280 min. Die Bildungsgeschwindigkeiten von cis-2-Hexen und Hexan sind auch bei dieser Hydrierung annähernd gleich. Im Gegensatz zur Hydrierung in Ethanol unterscheiden sich die gebildeten anderen Nebenprodukte. Während mit Ethanol fast 2,7 % 3-Hexen entsteht, werden mit n-Heptan außer trans-2-Hexen keine nennenswerten anderen Produkte gebildet. Die maximale Menge an trans-2-Hexen liegt mit 27,08 % auch deutlich höher als bei der Verwendung von Ethanol.

Die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, beträgt: 55,71 %. Es wurden folgende TOF-Werte berechnet: $\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}} = 1,69 \text{ min}^{-1}$ und $\text{TOF}_{\text{Hexan}} = 2,13 \text{ min}^{-1}$. Die Selektivität des Katalysators ist damit etwas geringer, als bei der Reaktion mit Ethanol. Bei den TOF-Werten wurden fast identische Werte erhalten.

Zum Abschluss wurde noch die Hydrierung mit 3,5 nm Platin-Partikeln untersucht. Abb. 58 stellt den Reaktionsverlauf der Hydrierung graphisch dar.

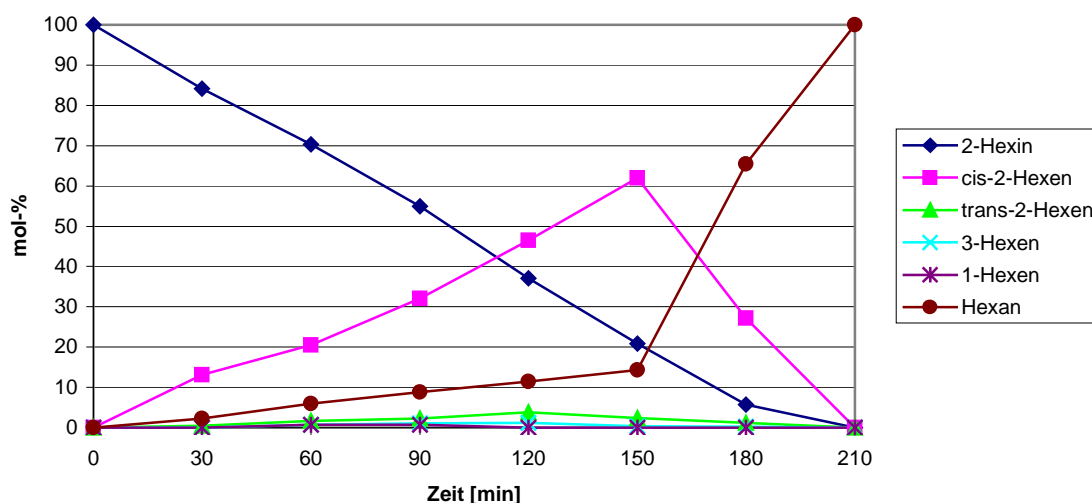


Abbildung 58: Hydrierung von 2-Hexin mit 3,5 nm Platin-Kolloiden. Lösungsmittel n-Heptan

Platin ist der aktivste aller untersuchten monometallischen Katalysatoren. Während die Zeitdauer bis zur vollständigen Hydrierung von 2-Hexin beim Rhodium 600 min und beim Palladium 280 min beträgt, ist die Hydrierung im Falle von Platin schon in 210 min abgeschlossen.

Die Bildungsgeschwindigkeiten von cis-2-Hexen und Hexan unterscheiden sich bei der Hydrierung mit Platin deutlich. Hexan wird erheblich langsamer als cis-2-Hexen gebildet. Der Reaktionsverlauf der Hydrierung bis zur maximalen Konzentration an cis-2-Hexen ist daher eher mit dem Reaktionsverlauf beim Rhodium als dem Verlauf beim Palladium vergleichbar. Dies kann in den ähnlichen Durchmessern der verwendeten Kolloidteilchen begründet liegen. Da das katalytische Verhalten von der Oberflächenstruktur abhängig ist und gleich große schalenförmige Kolloide vergleichbare Strukturen besitzen, sollte das katalytische Verhalten nur vom verwendeten Metall abhängig sein. Da sowohl Platin als auch Rhodium vergleichbar gute

Hydrierungskatalysatoren sind, sollte sich ihr katalytisches Verhalten nicht sehr unterscheiden.

Anders als bei den Hydrierungen mit Rhodium und Palladium erfolgt beim Platin auch nach beginnender Hydrierung von cis-2-Hexen keine nennenswerte Bildung von trans-2-Hexen. Während des gesamten Reaktionsverlauf werden nur 3,84 % trans-2-Hexen gebildet. Die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, beträgt: 79,50 %. Platin zeigt damit auch die höchste Selektivität der untersuchten monometallischen Kolloide. Die für das 3,6 nm Platin- Kolloid berechneten TOF-Werte:

$$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}} = 2,46 \text{ min}^{-1} \text{ und } \text{TOF}_{\text{Hexan}} = 2,84 \text{ min}^{-1}.$$

Erwartungsgemäß zeigt Platin auch die höchsten TOF-Werte von allen untersuchten monometallischen Kolloiden.

Tabelle 11 fasst noch einmal die für die monometallischen Kolloide berechneten Selektivitäten und TOF-Werte zusammen.

Tabelle 11: Berechnete Selektivitäten und TOF-Werte der monometallischen Kolloide von Rhodium, Palladium und Platin

Kolloid	$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
3,6 nm Rhodium	67,18	1,06	1,33
18,5 nm Palladium	55,71	1,69	2,13
3,5 nm Platin	79,50	2,46	2,84

Es sind also deutliche Unterschiede bei den einzelnen Katalysatoren zu erkennen. Diese Unterschiede sollten das Beobachten von Einflüssen des inneren Metalls auf die äußere Metallschicht bei bimetalischen Nanoteilchen ermöglichen.

Zur weiteren Charakterisierung der dargestellten monometallischen Kolloide wurde noch das Standzeitverhalten untersucht. Dazu wurden

die Katalysatoren mehreren Reaktionszyklen unterworfen. Dies geschah, indem der Katalysator nach vollständiger Hydrierung des 2-Hexin durch Filtration abgetrennt und im Drehschiebervakuum getrocknet wurde. Der so erhaltene Katalysator wurde dann wieder für die Hydrierung von 2-Hexin eingesetzt. Dies wurde 5 mal wiederholt. Außerdem wurden die erhaltenen Filtrate auf eine katalytische Aktivität untersucht um festzustellen, ob sich Metall von der Aktivkohle gelöst hat. Die Überprüfung erfolgte, indem man die Filtrate mit 2-Hexin und Wasserstoff versetzte und auf eine beginnende Hydrierung prüfte.

Abb. 59 fasst die Ergebnisse der Standzeitversuche zusammen.

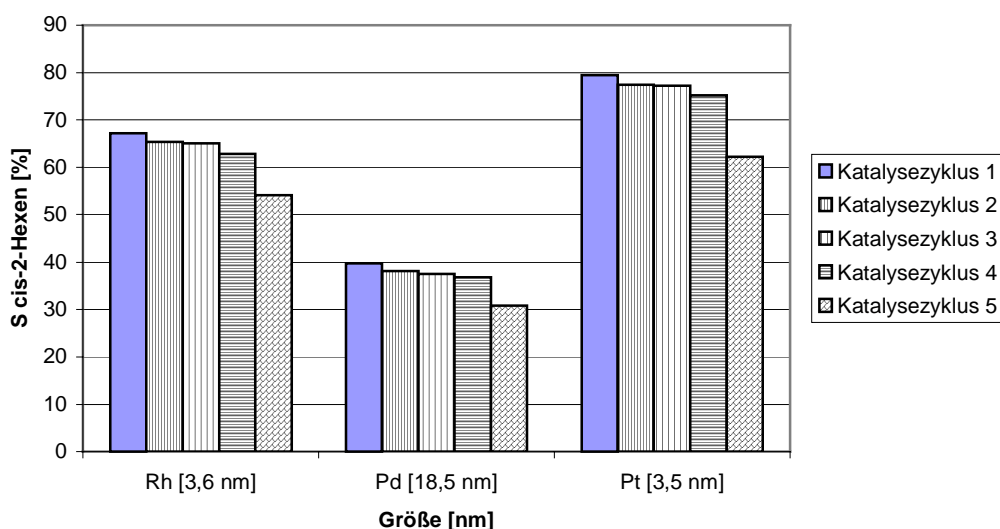


Abbildung 59: Standzeitversuche der monometallischen Katalysatoren. Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen

Alle monometallischen Katalysatoren zeigen ein gutes Standzeitverhalten. In den ersten vier Katalysezyklen sinkt die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, nur um 1-2 %. Erst beim 5. Katalysezyklus fällt die Selektivität deutlich um mehrere Prozentpunkte ab. Die TOF-Werte zeigen einen völlig analogen Verlauf. Es kann davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Strukturänderung der Katalysatoroberfläche während eines Katalysezyklus kommt. Dies ist

wichtig, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Filtrate der einzelnen Katalysezyklen zeigten keinerlei katalytische Aktivität, während schon kleinste Beimengungen der entsprechenden Kolloide zu den Filtratlösungen eine deutliche Hydrierung von 2-Hexin zur Folge hatten. Die eingesetzten Kolloide sind also so fest auf der Oberfläche der Aktivkohle fixiert, dass eine Ablösung von Metall nicht statt findet. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass signifikante Unterschiede zwischen den untersuchten monometallischen Katalysatoren bestehen. Platin ist der beste Hydrierungskatalysator, während Rhodium der schlechteste ist. Palladium liegt dazwischen. Auch im Verlauf der Hydrierung unterscheiden sich die einzelnen Metalle. Beim Platin werden fast keine Nebenprodukte gebildet. Rhodium und Palladium bilden dagegen einen deutlichen Anteil an trans-2-Hexen. Beim Rhodium treten dazu, im Gegensatz zum Palladium, auch noch geringe Mengen an 3-Hexen auf. Dieses Verhalten ist auch in den Selektivitäten und TOF-Werten ablesbar. Platin besitzt die größte Selektivität. Dann schließen sich Rhodium und als letztes Palladium an. All diese Unterschiede können zur Bewertung des Verhaltens der bimetallichen Kolloide verwendet werden.

3.4.2 Katalytische Hydrierungen mit bimetallichen Pd/Rh- und Pt/Rh-Kolloiden

Nachdem, wie unter 3.4.3 aufgeführt, die katalytischen Eigenschaften der monometallischen Nanoteilchen bekannt sind, konnten die bimetallichen Kolloide auf ihr katalytisches Verhalten untersucht werden, um einen eventuellen elektronischen Einfluss des inneren Metalls auf die äußere Metallhülle zu ermitteln. Die Katalysen wurden analog den unter 3.4.3 gemachten Versuchen durchgeführt. Die

Bezeichnung der bimetalischen Kolloide erfolgt nach der unter 3.3 festgelegten Nomenklatur.

Die Bezeichnung Pd/Rh 2s bezeichnet also ein bimetalliches Palladium/Rhodium-Kolloid mit einer äußeren Rhodiumschicht von 2 Atomlagen.

Als erstes wurde das katalytische Verhalten der Palladium/Rhodium-Kolloide untersucht. Abb. 60 zeigt der Verlauf der Hydrierung von 2-Hexin mit Pd/Rh 2s-Kolloiden.

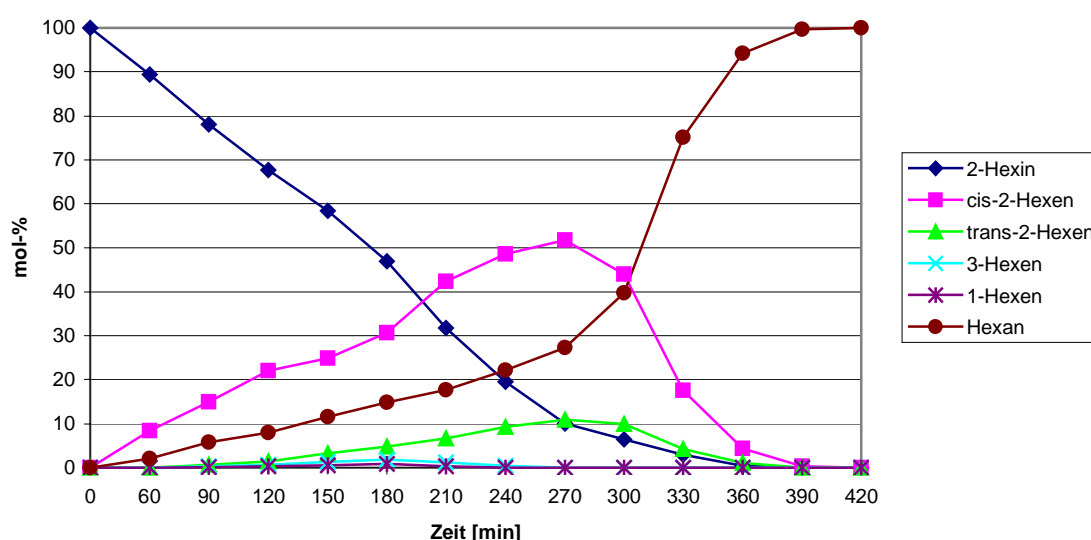


Abbildung 60: Hydrierung von 2-Hexin mit Pd/Rh 2s-Kolloiden. Lösungsmittel n-Heptan

Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist mit einer Gesamthydrierungsdauer von 420 Minuten deutlich langsamer als die Hydrierung mit monometallischen Palladium-Nanoteilchen, die bei 280 min liegt. Gleichzeitig ist sie aber auch schneller als die Hydrierungsdauer von 600 min, die bei der Hydrierung mit Rhodium-Kolloiden festgestellt worden ist. Die Abnahme von 2-Hexin erfolgt angenähert linear bis der maximale Anteil an cis-2-Hexen gebildet worden ist. Danach wird 2-Hexin langsamer hydriert. Die Bildung von cis-2-Hexen erfolgt ebenfalls fast linear. Das Maximum der cis-2-Hexen-

Konzentration wird bei 270 min, etwas mehr als der Hälfte der Gesamthydrierungsdauer, erreicht. Danach wird cis-2-Hexen zum Hexan weiter hydriert. Diese Hydrierung geschieht minimal schneller als die Bildung von cis-2-Hexen. Daraus ergibt sich eine fast symmetrische Zu- und Abnahme der cis-2-Hexen-Konzentration. Dieser Verlauf ähnelt eher der Hydrierung mit Palladium-, als derjenigen mit Rhodium-Kolloiden. Bei der Hydrierung mit Rhodium erfolgt eine wesentlich langsamerer linearer Anstieg des cis-2-Hexens. Dagegen wird cis-2-Hexen deutlich schneller weiter hydriert. Es wird also ein sehr unsymmetrischer Verlauf der cis-2-Hexen-Kurve erhalten, dessen höchster Wert erst deutlich nach der Hälfte der Gesamthydrierungsdauer erreicht wird. Die Bildung von Hexan beim Pd/Rh 2s-Kolloid vollzieht sich langsamer als die Bildung von cis-2-Hexen. Erst wenn die Konzentration an cis-2-Hexen im Reaktionsgemisch abnimmt, wird deutlich schneller Hexan gebildet, erkennbar an der größeren Steigung der Hexankurve. Auch Rhodium zeigt dieses Verhalten, wenn auch in einem wesentlich stärkeren Ausmaß, während die Bildung von Hexan beim Einsatz von Palladium-Kolloiden fast linear ist. Es ist also ein deutlicher Einfluss des inneren Metalls auf die äußere Metallschicht zu erkennen. Die Hydrierungsdauer liegt zwischen den Werten der beiden monometallischen Katalysatoren. Auch der Verlauf der Katalyse zeigt Merkmale von beiden monometallischen Kolloiden, wobei die Kurvencharakteristik eher der Katalyse mit Palladium gleicht. In Tabelle 12 sind Werte für die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, und die TOF-Werte für Pd/Rh 2s-Kolloide zusammengefasst:

Tabelle 12: Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen und TOF-Werte für Pd/Rh 2s-Kolloide

Pd/Rh 2s-Kolloid		
$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
58,41	1,55	1,84

Nachdem bei der Hydrierung von 2-Hexin mit einem Pd/Rh 2s-Kolloid ein deutlicher Einfluss des Palladiums auf die äußere Rhodiumschicht zu erkennen ist, wird in einem zweiten Versuch ein Pd/Rh 4s Katalysator eingesetzt.

Abb. 61 zeigt den Verlauf der Hydrierung von 2-Hexin mit Pd/Rh 4s-Partikel:

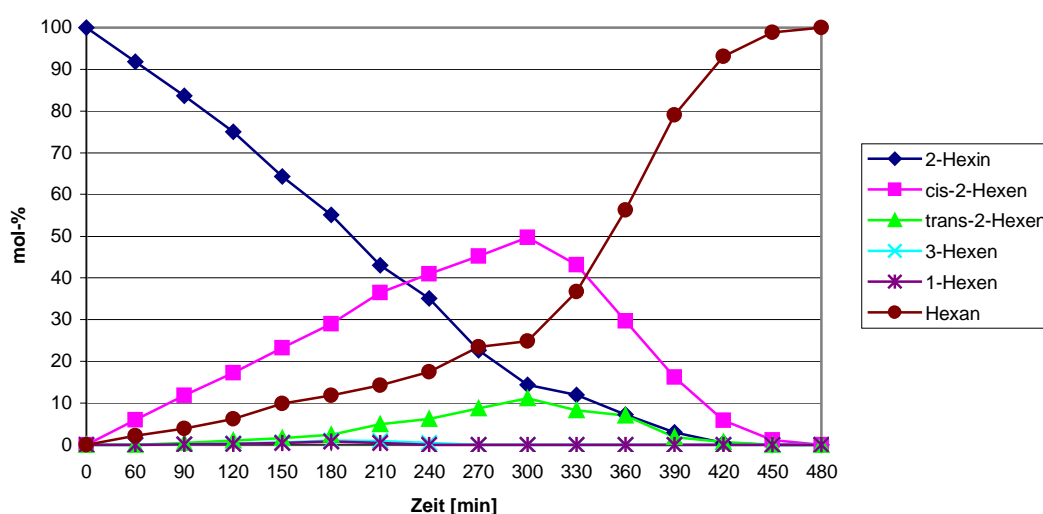


Abbildung 61: Hydrierung von 2-Hexin mit Pd/Rh 4s-Kolloiden. Lösungsmittel: n-Heptan

Bei der Hydrierung mit Pd/Rh 4s-Kolloiden ist die Gesamthydrierungsdauer mit 480 Minuten um 60 min länger als bei der Verwendung von Pd/Rh 2s und liegt damit noch näher an dem für Rhodium gefundenen Wert. Der Verlauf der Hydrierung gleicht der zuvor geschilderten Hydrierung mit Pd/Rh 2s-Partikel. Auch beim Pd/Rh 4s ist eine nur leicht verschobene symmetrische cis-2-Hexen-Kurve zu beobachten. Ebenfalls ist deutlich eine Beschleunigung der Hexan Bildung nach Erreichen des maximalen cis-2-Hexen-Wertes zu erkennen. Die Gesamthydrierdauer und der Verlauf der Hydrierung nähern sich erwartungsgemäß mehr dem Verhalten des monometallischen Rhodium-Katalysators an, da der Einfluss des inneren

Metalls mit zunehmender Schichtdicke der äußeren Metallhülle weiter abnehmen sollte.

Tabelle 13 fasst die ermittelten Werte für die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, und die TOF-Wert zusammen:

Tabelle 13: Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen und TOF-Werte für ein Pd/Rh 4s-Kolloid

Pd/Rh 4s-Kolloid		
$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
58,95	1,34	1,66

Als letztes der Pd/Rh-Kolloide wurden die katalytischen Eigenschaften der Pd/Rh 7s-Kolloide untersucht. Der erhaltene Verlauf der Hydrierung von 2-Hexin wird in Abb. 62 wiedergegeben:

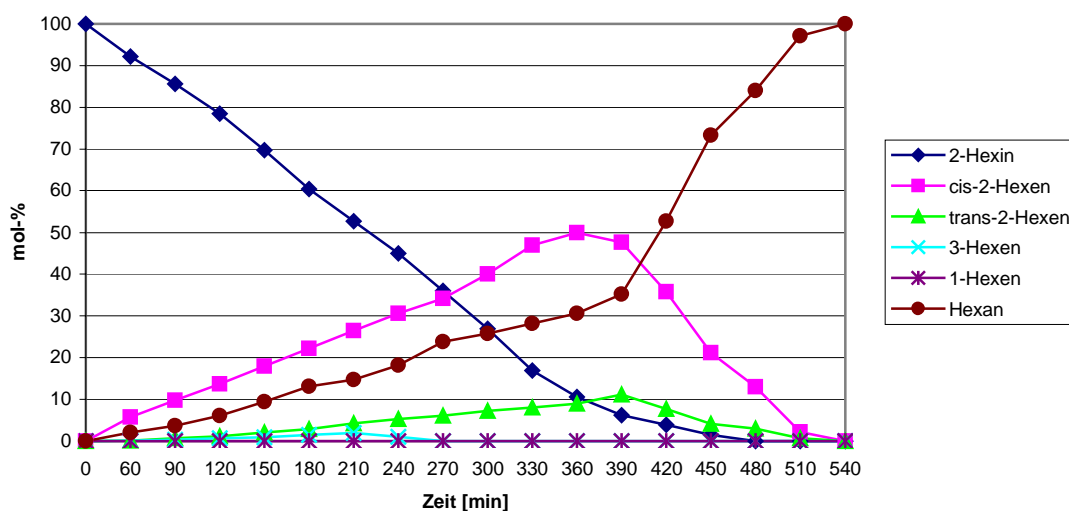


Abbildung 62: Hydrierung von 2-Hexin mit Pd/Rh 7s-Kolloiden. Lösungsmittel n-Heptan

Die Gesamthydrierungsdauer ist nochmals auf nun 540 Minuten angestiegen. Auch zeigt diese Hydrierung den unsymmetrischsten Kurvenverlauf für cis-2-Hexen und den deutlichsten Anstieg der Steigung in der Hexan-Kurve nachdem das Maximum der cis-2-Hexen-

Konzentration erreicht ist. Damit besitzt die Hydrierung mit Pd/Rh 7s-Kolloiden also erwartungsgemäß die größte Ähnlichkeit mit dem für Rhodium gefundenen Hydrierverlauf. Der Einfluss des Palladiums als inneres Metall ist kaum noch erkennbar. Tabelle 14 fasst die berechneten TOF-Werte zusammen:

Tabelle 14: TOF-Wert und der Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, für Pd/Rh 7s.

Pd/Rh 7s-Kolloid		
$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
56,58	1,05	1,47

In Tabelle 15 sind die TOF-Werte der Pd-, Rh- und der Pd/Rh-Katalysatoren zusammengestellt.

Tabelle 15 Gegenüberstellung der berechneten TOF-Werte für die monometallischen- und die bimetalischen Pd/Rh-Kolloide

Kolloid	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
Pd 18,5 nm	1,96	2,13
Pd/Rh 2s	1,55	1,89
Pd/Rh 4s	1,43	1,66
Pd/Rh 7s	1,05	1,47
Rh 3,6 nm	1,06	1,33

Palladium zeigt die höchsten und Rhodium die kleinsten TOF-Werte von der unterschiedlichen Systeme. Pd/Rh 2s besitzt deutlich geringere TOF-Werte als reine Palladium-Partikel und mit zunehmender Schichtdicke der Rhodiumhülle werden die TOF-Werte kleiner und nähern sich den Werten für das reine Rhodium-Kolloid immer mehr an.

Um die Verwendung der Pd/Rh-Kolloide als Katalysatoren besser einschätzen zu können, wurden Standzeitversuche durchgeführt. Die Durchführung der Versuche erfolgte analog der bei dem

monometallischen Katalysatoren unter 3.4.3 geschilderten Vorgehensweise.

Abb. 63 stellt die Ergebnisse der Standzeitversuche anhand der Selektivitäten, bezogen auf cis-2-Hexen für die Pd/Rh-Katalysatoren zusammen.

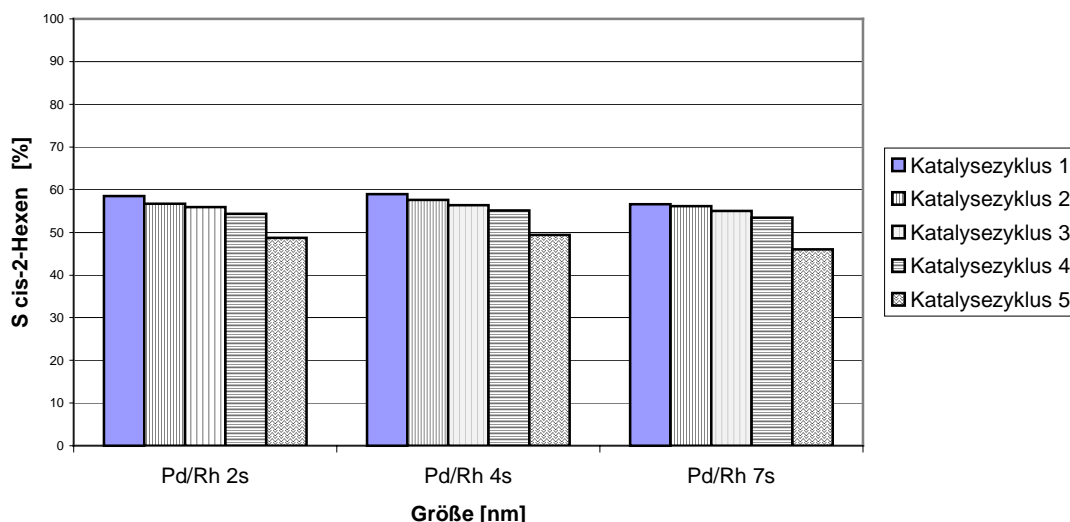


Abbildung 63: Standzeitversuche der bimetalischen Pd/Rh-Katalysatoren. Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen

Die Selektivität nimmt während der ersten vier Katalysezyklen nur langsam, beim fünften Katalysezyklus dagegen stärker ab. Die eingesetzten bimetalischen Katalysatoren zeigen also eine den monometallischen Kolloiden vergleichbare Stabilität.

Zur genaueren Untersuchung der Auswirkungen des inneren auf das äußere Metall wurde Palladium als inneres Metall gegen Platin ausgetauscht. Hierdurch sollte eine ähnliche Beeinflussung wie die bei den Pd/Rh-Katalysatoren beobachtet auftreten, da sowohl Palladium als auch Platin nach Allred und Rochow^[42] mit 1,4 die gleiche Elektronegativität aufweisen. Da Platin von allen in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren sowohl die höchste Selektivität in Bezug auf cis-2-Hexen als auch die größte Hydrierungsgeschwindigkeit aufweist,

sollte die Beeinflussung der äußeren Metallschicht noch ausgeprägter im Katalyseverhalten zu erkennen sein.

Abbildung 64 zeigt den Verlauf der Hydrierung von 2-Hexin mit einem Platin/Rhodium-Kolloid. Die Schichtdicke der äußeren Metallhülle beträgt 2 Atomlagen.

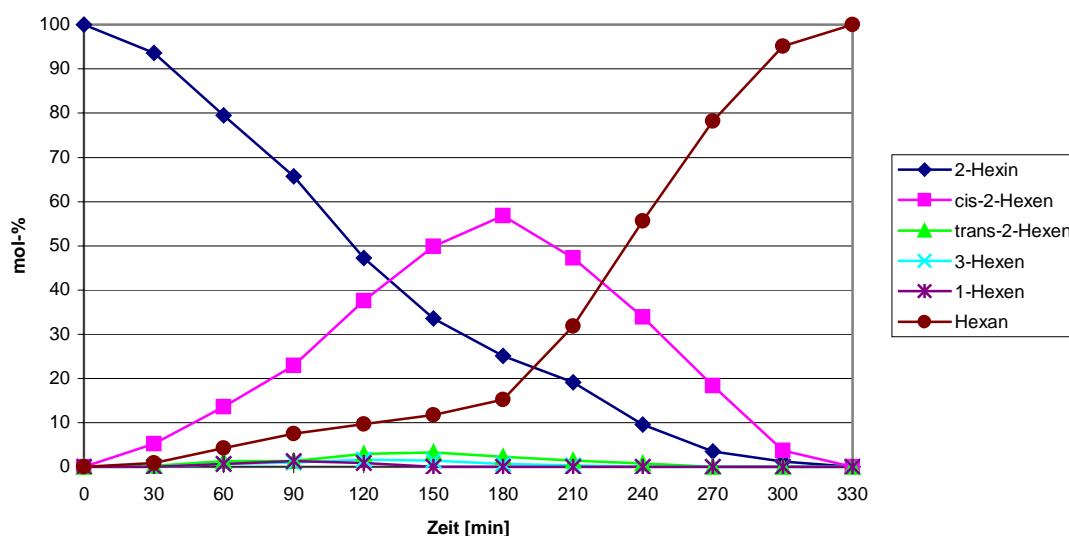


Abbildung 64: Hydrierung von 2-Hexin mit Pt/Rh 2s-Kolloiden. Lösungsmittel n-Heptan

Auffallend ist, dass kaum trans-2-Hexen gebildet wird. Der maximale Anteil von trans-2-Hexen liegt bei 3,34 %. Auch geht die Konzentration an 2-Hexin erst am Ende der Gesamthydrierdauer gegen null. Beide Merkmale zeichnen auch die Katalysen mit reinen Platin-Kolloiden aus. Im Gegensatz dazu wird bei der Verwendung von Palladium-Kolloiden bis zu 27 % trans-2-Hexen gebildet und schon 90 Minuten vor Ablauf der Gesamthydrierungsdauer kann kein 2-Hexin im Reaktionsgemisch mehr nachgewiesen werden. Der Verlauf der Katalyse gleicht daher eher dem Verhalten der Platin- als dem der Rhodium-Kolloide. Auch die Gesamthydrierdauer liegt mit 330 Minuten deutlich unter der für Rhodium mit 600 min, ist aber langsamer als für reines Platin mit

210 Minuten. Platin als inneres Metall beschleunigt die Umsetzung von 2-Hexin im Vergleich zum Rhodium-Katalysator, erreicht aber nicht die Hydrierungsgeschwindigkeit des reinen Platin-Katalysators. In Tabelle 16 sind die gefundenen Selektivitäts- und die TOF-Werte aufgeführt.

Tabelle 16: Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, und TOF-Werte eines Pt/Rh 2s-Katalysator.

Pt/Rh 2s-Kolloid		
$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
73,06	2,51	2,41

Die für bimetallische Pt/Rh-Kolloide berechneten Werte liegen zwischen denen für monometallische Kolloide und weichen erwartungsgemäß stärker vom Rhodium als vom Platin ab

In einem weiteren Versuch wurde die Schichtdicke des Rhodiums auf 4 Atomlagen vergrößert.

Abb. 65 zeigt den Verlauf der Hydrierung von 2-Hexin mit Pt/Rh 4s-Nanoteilchen.

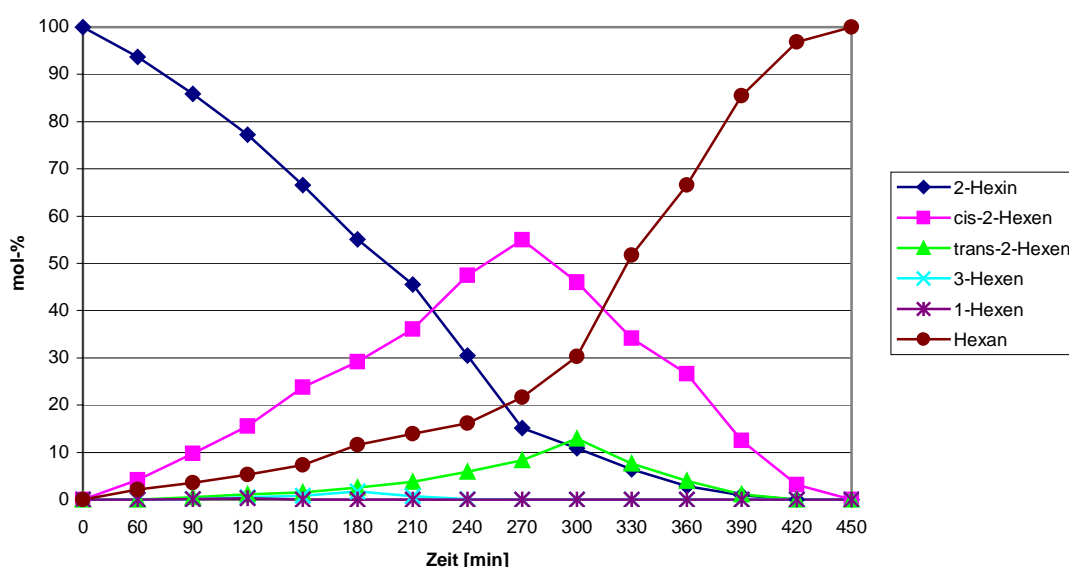


Abbildung 65: Hydrierung von 2-Hexin mit Pt/Rh 4s-Kolloiden. Lösungsmittel: n-Heptan

Im Vergleich zum Pt/Rh 2s-Katalysator steigt die Menge an gebildeten trans-2-Hexen deutlich auf 12,87 % an und schon 30 Minuten vor Ablauf der Gesamthydrierungsdauer kann kein 2-Hexin im Reaktionsgemisch mehr nachgewiesen werden. Der Anstieg der cis-2-Hexen-Konzentration verläuft langsamer als der anschließende Abbau, im Gegensatz zum Pt/Rh 2s-Katalysator, wo Bildungs- und Abbaugeschwindigkeit annähernd gleich waren. Erwartungsgemäß gleicht dieser Verlauf mehr dem Verhalten des Rhodium-Katalysators. Auch die Gesamthydrierdauer ist von 330 Minuten auf 450 Minuten gestiegen und liegt damit deutlich näher an der für Rhodium gefundenen Zeit von 600 Minuten. Die berechneten Werte für die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, und die TOF-Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, und TOF-Werte eines Pt/Rh 4s-Katalysator.

Pt/Rh 4s-Kolloid		
$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
65,60	1,62	1,77

Sowohl die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, als auch die TOF-Werte sind im Vergleich zum Pt/Rh 2s-Katalysator deutlich verringert. Die Selektivität liegt mit 65,60 % sogar noch niedriger als der für den monometallische Rhodium-Katalysator gefundene Wert.

Zur Bestätigung der Abhängigkeit des beobachteten Effekts von der Schichtdicke der äußeren Metallhülle wurden die Ausmaße der Rhodiumschale auf 7 Atomlagen erhöht. Erwartungsgemäß sollte sich der bemerkbare Einfluss der Metalle aufeinander weiter verringern.

Abbildung 66 stellt den Verlauf der Hydrierung von 2-Hexin mit einem Pt/Rh 7s-Katalysator grafisch dar.

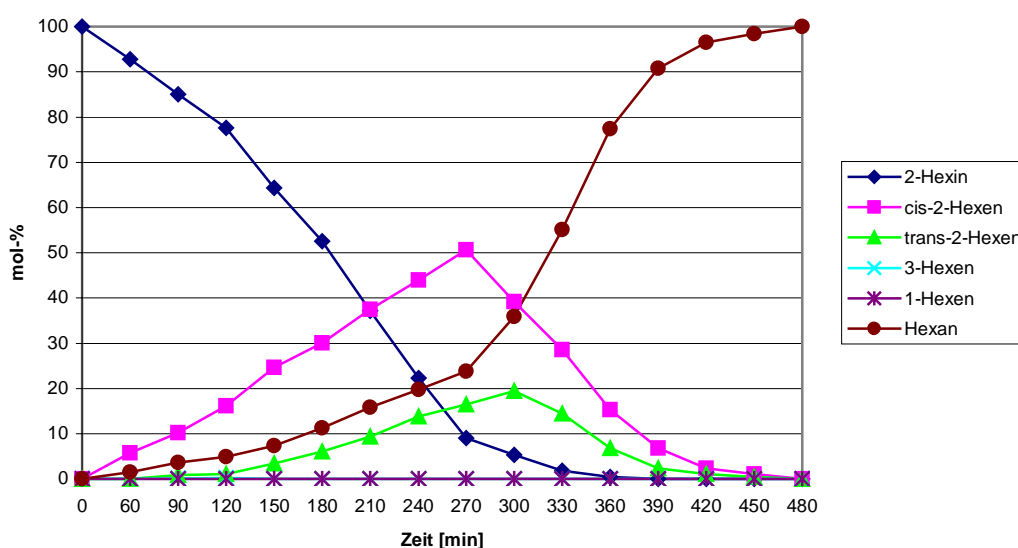


Abbildung 66: Hydrierung von 2-Hexin mit Pt/Rh 7s-Kolloiden. Lösungsmittel: n-Heptan

Die maximale Konzentration an trans-2-Hexen hat sich im Vergleich zu den vorher geschilderten Pt/Rh-Katalysatoren noch einmal um ca. 7 % auf 19,48 % erhöht und die Konzentration an 2-Hexin geht schon 90 Minuten vor Ablauf der Hydrierung gegen Null. Der Verlauf der Katalyse hat sich also weiter deutlich dem Verhalten des monometallischen Rhodium-Katalysators angenähert. Dies kann auch anhand der Gesamthydrierungsdauer festgestellt werden, die von 450 Minuten noch einmal um 30 Minuten auf insgesamt 480 Minuten angestiegen ist. Die Gesamthydrierungsdauer bei der Verwendung von monometallischen Rhodium-Katalysatoren liegt mit 600 Minuten aber deutlich höher. Außerdem weicht der Verlauf der Katalyse des Pt/Rh 7s-Katalysators ebenfalls noch deutlich vom Rhodium ab. Wie in Tabelle 18 zu sehen ist, unterschreitet die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, deutlich den für Rhodium berechneten Wert.

Tabelle 18: Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, und TOF-Werte eines Pt/Rh 7s-Katalysator.

Pt/Rh 7s-Kolloid		
$S_{\text{cis-2-Hexen}}$ [%]	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
56,62	1,49	1,66

Die TOF-Werte nehmen ebenfalls deutlich ab, liegen aber noch oberhalb der für Rhodium-Katalysatoren gefundenen Werte.

Tabelle 19 fasst alle TOF-Werte sowohl für die bimetallischen- als auch für die monometallischen Platin- und Rhodium-Katalysatoren zusammen:

Tabelle 19 Gegenüberstellung der TOF-Werte für die monometallischen- und die bimetallischen Pt/Rh-Kolloide

Kolloid	$\text{TOF}_{\text{cis-2-Hexen}}$ [min^{-1}]	$\text{TOF}_{\text{Hexan}}$ [min^{-1}]
Pt 3,5 nm	2,46	2,84
Pt/Rh 2s	2,51	2,41
Pt/Rh 4s	1,62	1,77
Pt/Rh 7s	1,49	1,66
Rh 3,6 nm	1,06	1,33

Wie Tabelle 19 zu entnehmen ist, sind die TOF-Werte von Pt/Rh 2s vergleichbar mit den Werten, die für monometallische Platin-Katalysatoren gefunden wurden. Bei einer Verdopplung der Schichtdicke der äußeren Metallhülle auf 4 Atomlagen tritt ein deutlicher Abfall beider TOF-Werte ein. Eine weitere Erhöhung der äußeren Metallhülle auf 7 Atomlagen bedingt eine weitere, etwas abgeschwächte, Verringerung der TOF-Werte. Beide TOF-Werte liegen aber noch deutlich oberhalb der für Rhodium gefundenen Werte.

Auch beim Platin/Rhodium-System kann also deutlich ein Einfluss des inneren Metalls auf die katalytischen Eigenschaften des bimetallischen

Katalysators festgestellt werden. Die Katalyse wird bezüglich des monometallischen Rhodium-Katalysators beschleunigt und auch die Selektivität wird erhöht, liegt aber noch unterhalb der für monometallische Platin-Katalysatoren gefundenen Werte. Eine Erhöhung der Schichtdicke der Rhodiumhülle bewirkt eine Angleichung an das Verhalten der monometallischen Rhodium-Katalysatoren, ohne dass dieses vollständig erreicht wird. Wie erwartet ist der bei den bimetallicen Pt/Rh-Katalysatoren aufgetretene Effekt identisch mit dem Verhalten, das bei den Pd/Rh-Katalysatoren gefunden wurde ist. Dieser Effekt ist wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten stärker als bei den Pd/Rh-Nanoteilchen ausgeprägt.

Auch für die Pt/Rh-Katalysatoren wurden Standzeitversuche durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abbildung 67 grafisch dargestellt sind:

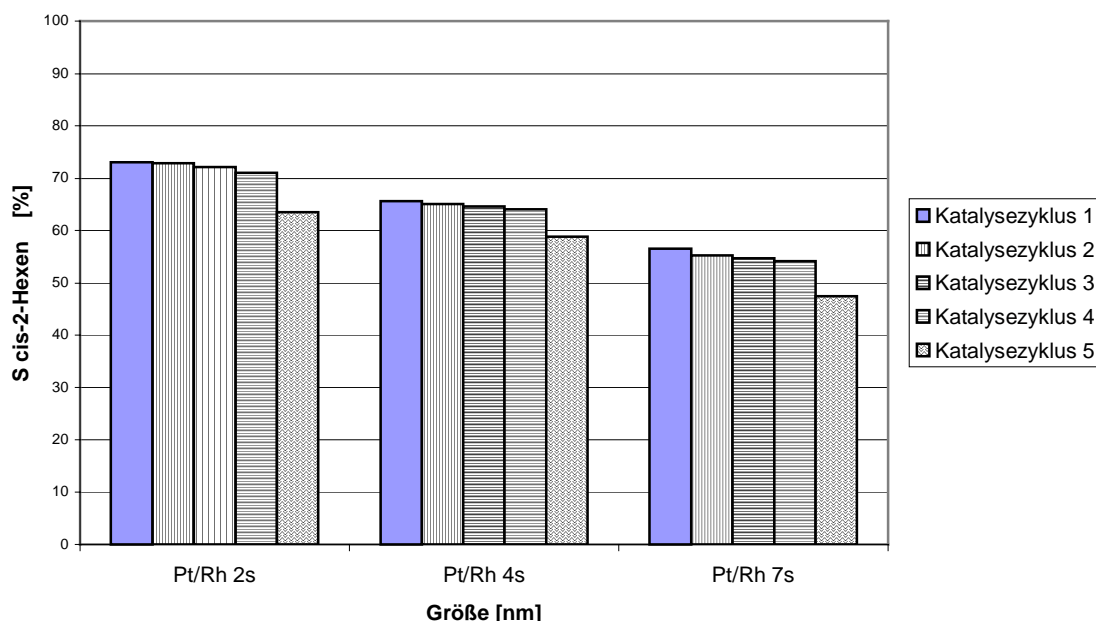


Abbildung 67: Standzeitversuche der bimetallicen Pt/Rh-Katalysatoren. Selektivität bezogen auf cis-2-Hexen

Analog den Ergebnissen, die bei den Standzeitversuchen mit Pd/Rh-Katalysatoren erhalten wurden, zeigt sich auch bei der mehrfachen Verwendung der Pt/Rh-Katalysatoren, dass diese über einen Zeitraum von 4 Katalysenzyklen nahezu konstantes Verhalten zeigen. Die Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, sinkt während dieser Zeit nur um ungefähr 1 %. Beim fünften Einsatz der Katalysatoren fällt die Selektivität bei allen drei Pt/Rh-Katalysatoren um mehr als 4 % ab. Es setzt also eine deutliche Alterung oder Vergiftung der Katalysatoren ein, so dass diese für einen weiteren Einsatz nur bedingt verwendet werden können. Die Filtrate der einzelnen Katalysezyklen zeigten keinerlei katalytische Aktivität. Durch Zusatz von geringen Mengen an bimetallicen Kolloiden konnte eine deutliche Hydrieraktivität festgestellt werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Ablösung von Metall vom Trägermaterial während der Katalyse gekommen ist. Auch bei den verwendeten Pt/Rh-Katalysatoren ist also eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben.

Zusammenfassend lässt sich über die Hydrierung von 2-Hexin sowohl mit Pd/Rh- als auch mit Pt/Rh-Katalysatoren festhalten, dass ein deutlicher Effekt des inneren Metalls auf die äußere Metallhülle existiert. Beide bimetallicen Katalysatoren zeigen ein katalytisches Verhalten, das zwischen den Eigenschaften der jeweiligen monometallischen Katalysatoren liegt. Mit steigender Dicke der äußeren Rhodiumschicht nähert sich das Verhalten immer mehr dem des reinen Rhodium-Katalysators an. Aber auch bei einer Schichtdicke von 7 Atomlagen besteht noch ein deutlich erkennbarer Unterschied in der Selektivität und den TOF-Werten zwischen den bimetallicen- und den monometallischen Rhodium-Katalysatoren. Die erkennbare Wechselwirkung des inneren Metallkerns und der äußeren Metallhülle ist beim Pt/Rh-Katalysator wesentlich stärker als beim Pd/Rh-Katalysator, da die katalytischen Eigenschaften der monometallischen Platin- und

Rhodium-Katalysatoren sich auch stärker unterscheiden als bei der Verwendung von Palladium und Rhodium.

3.4.3 Einfluss des verwendeten Lösungsmittel auf die Hydrierung

Neben den unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften konnte in Vorversuchen ein deutlicher Einfluss des verwendeten Lösungsmittel auf die Hydrierung von 2-Hexin beobachtet werden. Während die Hydrierungsgeschwindigkeit beim Rhodium beim Austausch von Ethanol gegen n-Heptan als Lösungsmittel deutlich verlangsamt wurde, konnte keine Verlangsamung beim Palladium festgestellt werden. Dieses unterschiedliche Verhalten kann zum Erkennen eines Einflusses des inneren Metalls auf die äußere Metallschicht verwendet werden.

Wie unter 3.4.3 festgestellt, fand bei der Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel in der katalytischen Hydrierung von 2-Hexin mit den bimetallischen Katalysatoren keine oder nur eine unvollständige Hydrierung statt. Erst bei Verwendung von n-Heptan als Lösungsmittel lief die Hydrierung vollständig und in einer annehmbaren Geschwindigkeit ab. Während die bimetallischen Katalysen beschleunigt wurden, konnte bei der Verwendung von monometallischen Rhodium-Katalysatoren eine deutliche Verlangsamung der Hydrierung festgestellt werden. Um diesen Effekt etwas genauer zu erfassen, wurde die Lösungsmittelzusammensetzung bei der Katalyse mit den bimetallischen Katalysatoren variiert.

In einem ersten Versuch wurde eine Lösungsmittelgemisch aus n-Heptan : Ethanol verwendet. Das Mischungsverhältnis betrug 9 : 1. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das eingesetzte bimetallische Kolloid mehrmals mit Ethanol gewaschen und isoliert, um eine vollständige Belegung der freien Oberfläche mit Ethanol und einem quantitativen Austausch von Wasser durch Ethanol zu erreichen. Die so präparierten

Kolloide wurden dann auf Aktivkohle fixiert und mit n-Heptan als Lösungsmittel als Katalysator für die Hydrierung von 2-Hexin verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 20 und 21 festgehalten. Tabelle 20 fasst die für die bimetallischen Pd/Rh-Kolloide gefundenen Ergebnisse zusammen, während Tabelle 21 die Befunde für die Pt/Rh-Kolloide umfasst.

Tabelle 20: Zusammenfassung des Lösungsmiteleinflusses bei Verwendung von Pd/Rh-Katalysatoren. Ethanol : n-Heptan = 9 : 1. Pd/Rh-Katalysator mit Ethanol bedeckt. Angegeben ist jeweils die Gesamthydrierdauer.

Kolloid	Lösungsmittelgemisch n-Heptan:Ethanol (9 :1)	Oberflächenbelegung mit Ethanol
Pd/Rh 2s	450 min	> 720 min
Pd/Rh 4s	540 min	> 720 min
Pd/Rh 7s	> 720 min	> 720 min

Bei Anwesenheit von Ethanol während der Hydrierung wird die Katalyse aller Pd/Rh-Katalysatoren verlangsamt. Im Fall von Pd/Rh 7s war die Hydrierung nach 720 Minuten noch nicht abgeschlossen und auf eine weitere Beobachtung wurde verzichtet. Wird ein Kolloid verwendet, dessen freie Oberfläche vollständig mit Ethanol belegt ist, konnte in keinem Fall eine vollständige Hydrierung beobachtet werden. Die jeweiligen Versuche wurden deshalb nach 720 Minuten abgebrochen.

Tabelle 21: Zusammenfassung des Lösungsmiteleinfluss bei Verwendung von Pt/Rh-Katalysatoren. Lösungsmittelgemisch von Ethanol : n-Heptan = 9 : 1. Pt/Rh-Katalysator mit Ethanol bedeckt. Angegeben ist jeweils die Gesamthydrierdauer.

Kolloid	Lösungsmittelgemisch n-Heptan:Ethanol (9 :1)	Oberflächenbelegung mit Ethanol
Pt/Rh 2s	420 min	720 min
Pt/Rh 4s	540 min	> 720 min
Pt/Rh 7s	630 min	> 720 min

Auch bei den dargestellten Pt/Rh-Kolloiden kann eine deutliche Verlangsamung der Hydrierung festgestellt werden wenn ein n-Heptan : Ethanol Lösungsmittelgemisch verwendet wird. Im Gegensatz zu den Pd/Rh-Kolloiden zeigt das Pt/Rh 2s-Kolloid noch eine Gesamthydrierungsdauer von unter 720 min, wenn ein Kolloid eingesetzt wird, dessen freie Oberfläche vollständig mit Ethanol bedeckt ist. Alle Hydrierungen wurden nach spätestens 720 Minuten abgebrochen.

Die Wahl des Lösungsmittels hat also einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Hydrierung von 2-Hexin. Bei dem Kohlenwasserstoff n-Heptan sind keine starken Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Katalysators zu erwarten. Der gefundene Effekt muss also in der Wechselwirkung mit dem Ethanol begründet liegen.

Bei der katalytischen Hydrierung mit monometallischen Rhodium-Kolloiden und n-Heptan als Lösungsmittel tritt aber nicht, wie erwartet, eine Beschleunigung der Hydrierung ein, sondern es ist sogar eine deutliche Verlangsamung zu beobachten. Dieser Befund steht im scheinbaren Widerspruch zu den vorstehenden Ergebnissen.

Eine genaue Begründung für die langsamere Hydrierung beim Rhodium ist zur Zeit nicht möglich. Eine mögliche Ursache könnte eine

Konkurrenzreaktion des Ethanols und des Liganden und damit eine Umstrukturierung der Ligandhülle sein.

4 Zusammenfassung

Die Arbeit gliedert sich im wesentlichen in zwei unterschiedliche Teile. Die Synthese der monometallischen- und bimetallichen, schalenförmigen Kolloide. Sowie die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der dargestellten Kolloide. Bei der Synthese der monometallischen Nanoteilchen zeigte Rhodium ein außergewöhnliches Verhalten bei der Reduktion. Rhodiumverbindungen ließen sich bislang nur unter extremen Bedingungen im Autoklaven mit Wasserstoff reduzieren. Mit Rhodium(II)-acetat als Ausgangsverbindung zur Synthese von Rhodium-Kolloiden gelang erstmals eine Reduktion unter milden Bedingungen mit Ethanol. Für die Darstellung der Palladium-, Platin- und Gold-Kolloide wurde die Citrat-Methode verwendet. Diese war bisher im Falle des Palladiums, auf einen Größenbereich von über 14 nm beschränkt. Durch die Untersuchung der Einflussgrößen auf die Citrat-Reduktion konnte dieser Bereich erheblich nach unten erweitert werden. Zum ersten Mal gelang mit der Citrat-Methode die reproduzierbare Synthese von Palladium-Kolloiden einer mittleren Größe von 8,2 nm. Als Ligand wurde für alle synthetisierten Kolloide TPPTS verwendet. Auch hier zeigte das Rhodium-Kolloid ein von den anderen Kolloiden abweichendes Verhalten. Während weder bei den Palladium-Kolloiden noch bei den Platin-Nanoteilchen eine Größenveränderung der Kolloide bei der Zugabe des Liganden festzustellen war, änderte sich der Aufbau des Rhodium-Kolloids grundlegend. Unstabilisierte Rhodium-Kolloide besitzen eine Größenverteilung, die sich ohne deutliche Anhäufung einer Größe von 2-7,5 nm erstreckt. Bei der Zugabe eines Liganden zu dieser polydispersen Verteilung werden monodisperse Rhodium-Kolloide mit einer mittleren Größe von 3,6 nm erhalten. Die Zugabe von Ligand zeigt also nur im Falle des Rhodiums einen signifikanten Einfluss auf die Größe der erhaltenen Nanoteilchen.

Alle bimetallischen Kolloide wurden nach der sehr gut untersuchten Keim-Wachstumsmethode dargestellt. Die Reduktion der Palladium- und Platinsalze erfolgte mit Citrat. Bei der Reduktion der Rhodiumverbindungen wurde, aus den oben geschilderten Gründen, Ethanol verwendet. Von Citrat als Reduktionsmittel ist bekannt, dass es kein guter Keimbildner ist. Das Aufwachsen des zweiten Metalls auf die vorhandenen Keime wird also bevorzugt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass Ethanol ebenfalls diese Eigenschaften besitzt und deshalb sehr gut zum Einsatz in der Keim-Wachstumsmethode geeignet ist. Wird ein unstabilisiertes, polydisperses Rhodium-Kolloid eingesetzt, zeigen die erhaltenen bimetallischen Nanoteilchen ebenfalls eine sehr breite Größenverteilung. Da die Untersuchung des Einflusses des inneren Metalls auf die äußere Metallhülle durch die Bestimmung des katalytischen Verhaltens durchgeführt wurde und das katalytische Verhalten größenabhängig ist, wurde auf eine Synthese von bimetallischen Kolloiden mit einem Rhodium-Kern verzichtet. Im Falle der Darstellung der bimetallischen Gold/Rhodium-Kolloide hätte ein Aufwachsen des Rhodiums auf Gold wegen der stark unterschiedlichen Absorptionsbanden von Gold und Rhodium im UV-Spektrum beobachtet werden müssen. In den in regelmäßigen Abständen angefertigten UV-Spektren konnte aber kein Aufwachsen von Rhodium auf das Gold beobachtet werden. Es ist deshalb davon auszugehen, dass es nicht gelungen ist ein bimetallisches Gold/Rhodium-Kolloid zu synthetisieren. Dafür spricht auch, dass TEM-Aufnahmen deutlich Nanoteilchen zweier unterschiedlicher Größen zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu konnte auf den von den dargestellten bimetallischen Pd/Rh- und Pt/Rh-Kolloiden angefertigten TEM-Aufnahmen keine kleinen Teilchen, die auf ein getrenntes Wachstum des zweiten Metalls hindeuten würden, nachgewiesen werden. Außerdem wuchs die mittlere Größe der bimetallischen Nanoteilchen

auf den für einen schalenförmigen Aufbau erwarteten Wert an. Die, aus den Elementaranalysen erhaltenen Metallgehalte entsprechen weitestgehend den berechneten Werten.

Alle diese Hinweise deuten auf einen schalenförmigen Aufbau der erhaltenen bimetallischen Kolloide hin.

Die so synthetisierten schalenförmigen, bimetallischen Pd/Rh- und Pt/Rh-Kolloide wurden auf Aktivkohle fixiert und zur heterogenen, katalytischen Hydrierung von 2-Hexin verwendet. Als Trägermaterial wurde Aktivkohle verwendet, da diese keine eigene katalytische Aktivität zeigt und eine große spezifische Oberfläche besitzt, auf der alle dargestellten mono- und bimetallischen Kolloide gut aufgebracht werden konnten. 2-Hexin wurde verwendet, da bei dessen Hydrierung sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators untersucht werden können.

Von den monometallischen Kolloiden zeigte Platin sowohl die höchste Selektivität, bezogen auf cis-2-Hexen, als auch die größte Aktivität. Palladium dagegen zeigte die schlechteste Selektivität aber die zweitbeste Aktivität aller Katalysatoren. Rhodium zeigte die mit Abstand geringste Aktivität, aber eine etwas höhere Selektivität als Palladium.

Sowohl bei den bimetallischen Pd/Rh-, als auch bei den Pt/Rh-Kolloiden ist ein deutlicher Einfluss auf die äußere Metallhülle und damit dem katalytischen Verhalten zu erkennen.

Bei den Pd/Rh-Kolloiden wird die Selektivität, im Vergleich zum Rhodium, deutlich verringert. Die Aktivität des bimetallischen Pd/Rh-Kolloid wird dagegen stark erhöht. Das katalytische Verhalten liegt also zwischen dem Verhalten der beiden monometallischen Kolloide. Das Ausmaß des Effekts des inneren Metalls auf die äußere Rhodiumhülle ist von der Dicke der Rhodiumschicht abhängig. Mit wachsender Schichtdicke nimmt der Effekt immer weiter ab, und das Verhalten nähert sich dem des monometallischen Rhodiums an. Ähnliches

Verhalten zeigen auch die bimetallischen Pt/Rh-Kolloide. Auch hier liegen die erhaltenen Werte zwischen denen der monometallischen Kolloide und nähern sich mit wachsender Rhodiumschicht den Werten für monometallische Rhodium-Nanoteilchen an. Eine Ausnahme bildet die Selektivität, die bei den bimetallischen Pt/Rh-Kolloid anfangs zwischen den Werten für Platin und Palladium liegt. Bei zunehmender Dicke der Rhodiumhülle sinkt die Selektivität sogar unter den für die monometallischen Rhodium-Kolloide, erhaltenen Werte.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die reproduzierbare Synthese vom bimetallischen Pt/Rh- und Pd/Rh-Kolloiden nach der Citrat-Methode, unter Verwendung von Ethanol als Reduktionsmittel, gelungen ist. Bei beiden bimetallischen Kolloiden konnte ein ausgeprägter Effekt des inneren Metalls auf die äußere Metallhülle festgestellt werden. Die Stärke dieses Effekts erwies sich als abhängig von der Dicke der Metallhülle und nähert sich mit zunehmender Dicke der Metallhülle immer mehr dem Verhalten des monometallischen Kolloids an.

5 Experimenteller Teil

5.1 Aparative Hilfsmittel

5.1.1 Gaschromatograph

Dani 8520

Flammenionisationsdetektor: FID 68/70

Integrator: Shimadzu C-R6 A

Säule: Hewlett Packard PONA (Crosslinked Methyl Silicone Gum)

50 m ; 0,2 mm ; 0,5 μm

5.1.2 NMR

Varian XL, Bruker AMX 300

5.1.3 TEM

200 kV Philips TEM CEM-200 FEG

5.1.4 Zentrifuge

Heraeus Sepatech Labofuge Ae

max. Zentrifugalbeschleunigung 2890 g

5.2 Verwendete Chemikalien

Chemikaliename	Hersteller	Reinheit (sonst. Angaben)
$[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2^* \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Merck-Schuchardt	46,5 % Rhodium
1,10-Phenanthrolin Monohydrat	Fluka	> 99 %
Sparteine	Fluka	> 99 %
Ethanol p.a.	Baker	> 99,8 %
Na-Citrat	Fluka	> 99 %
2-Hexin	Merck-Schuchardt	> 99 %
1-Hexen	Merck-Schuchardt	> 99 %
1-Butanol	Merck-Schuchardt	> 99 %
1-Hexanol	Merck-Schuchardt	> 98 %
1-Butanal	Merck-Schuchardt	> 99 %
1-Hexanal	Merck-Schuchardt	> 98 %
Acrylnitril	Merck-Schuchardt	> 99 %
Aktivkohle	Degussa	101

5.3 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen angefertigt.

6 Darstellung der Kolloide

6.1 Synthese von trisulfoiertem Triphenylphosphan (TPPTS)^[43]

In einem 2 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Thermometer, Rückflusskühler und Feststoffzugabetrichter werden 495 ml Oleum (30% SO_3) vorgelegt. Unter Eiskühlung und Rühren werden dann innerhalb von 2 Stunden 105 g Triphenylphosphan (0,4 mol) so zugegeben, dass die Reaktionsmischung eine Temperatur von 20 °C nicht übersteigt. Nach Zugabe des Triphenylphosphans wird der Feststoffzugabetrichter durch einen 500 ml Tropftrichter ersetzt und der Kolben mit Stickstoff gespült. Dann werden 150 ml Oleum (65% SO_3) zugetropft und die Mischung 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung lässt man die Reaktionslösung in eine Mischung aus 2500 g Eis und 1000 g Trockeneis unter starkem Rühren einfließen, wobei es zu einer heftigen Reaktion mit Gasentwicklung kommt.

Das Sulfonierungsgemisch wird mit 481,5 ml Trioctylamin (1,103 mol) in 1730 ml Toluol versetzt und 2 Stunden intensiv gerührt. Um eine Separation der wässrigen und organischen Phasen zu ermöglichen, wird die Mischung 24 Stunden stehen gelassen.

Nach Abtrennung der wässrigen Phase, die verworfen wird, werden die organischen Phasen mehrmals mit 5 %iger Natronlauge in festgelegten Schritten extrahiert, wobei jeweils die angegebenen Mengen an Natronlauge und Wasser verwendet werden.

Extraktionsschritt	NaOH 5% [ml]	H ₂ O [ml]	pH-Wert der wässrigen Phase
1	500	0	<1
2	150	0	<1
3	100	100	1
4 bis 10	50	100	1,5
11	50	100	5,5
12 bis 14	50	100	13

Die erhaltenen wässrigen Phasen werden abgetrennt und bis zur Trockene eingengt. Die erhaltenen alkalischen wässrigen Phasen färben sich an der Luft sehr schnell braun und können verworfen werden.

Das Produkt ist hauptsächlich in der Fraktion 11 enthalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgt unter N₂-Schutzatmosphäre.

Das erhaltene Rohprodukt wird mit ca. 50 ml Stickstoff gesättigtem, sauerstofffreiem Methanol p.a. in einem 250 ml N₂-Kolben überführt. Die Mischung wird anschließend auf einem Wasserbad zum Sieden erhitzt und heiß über eine D4-Umkehrfritte filtriert. Das Produkt wird solange mit kleinen Portionen kaltem stickstoffgesättigtem, sauerstofffreien Methanol p.a. gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Das erhaltene TPPTS wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt mit 202 g, ca. 89%, bezogen auf das eingesetzte Triphenylphosphan.

6.2 Vorbehandlung der verwendeten Glasgeräte

Die innere Oberfläche der bei der Synthese der Kolloide verwendeten Glasgeräte darf keinerlei Beschädigungen aufweisen.

Neben der normalen Reinigung im KOH/Isopropanol-Bad müssen die verwendeten Glasgeräte außerdem mit siedendem Königswasser und anschließend mit bidestilliertem Wasser ausgekocht werden, um eventuell anhaftende Metallverunreinigungen zu entfernen, da diese als Kristallisationskeime die Koagulation begünstigen würden und zur Ausbildung von Metallspiegeln und erheblichen Ausbeuteverlusten führen könnten. Vorhandene Kristallisationskeime beeinflussen außerdem die resultierende Kolloidgröße.

6.3 Synthese von 3,6 nm Rhodium-Kolloiden^[18]

In einem 100 ml Stickstoffkolben werden 250 mg $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($= 7,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) in 5 ml Ethanol p.a. ($= 8,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) gelöst. Danach werden 500 mg TPPTS ($= 8,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) zugegeben und die Lösung mit VE-Wasser auf ca. 95 ml verdünnt. Anschließend wird die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Einsetzen der Reduktion ist an einer deutlichen Verfärbung der Lösung zu erkennen. Die nach Zugabe des Liganden bräunlich gefärbte Lösung färbt sich innerhalb einer Stunde schwarz.

Nach drei Tagen ist die Reaktion abgeschlossen und das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 300 ml Ethanol p.a. eingegossen. Die so erhaltene Lösung wird bei 4000 U/min 25 Minuten zentrifugiert. Es wird ein schwarzer Feststoff und eine gelb-orange gefärbte, klare Lösung erhalten. Der Feststoff wird durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung abgetrennt und durch mehrmaliges Versetzen mit Ethanol p.a. und erneuter Zentrifugation bei 4000 U/min für 25 Minuten gereinigt. Anschließend wird im Vakuum getrocknet.

Man erhält so 98 mg eines schwarzen, metallisch glänzenden Feststoffes. Dies entspricht 93 % des eingesetzten Rhodiums, bezogen auf einen Rhodiumgehalt von 78 %.

6.4 Synthese eines unstabilisierten Rhodiumsols

In einem 4000 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Rückschlagventil nach Stutz werden 250 mg $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($= 7,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) in 500 ml Ethanol p.a. gelöst.

Die entstandene Lösung wird mit 2500 ml bidestiliertem Wasser verdünnt. Die Reaktionslösung wird 72 Stunden unter starkem Rückfluss zum Sieden erhitzt. Während der Reaktionsdauer ist auf eine sehr gute Durchmischung zu achten. Der Verlauf der Reduktion kann anhand der Farbänderung der Lösung verfolgt werden. Nach etwa 1,5 Stunden beginnt die leicht bläulich gefärbt Lösung immer dunkler zu werden, um nach ca. 24 Stunden völlig schwarz gefärbt zu sein.

Nach dem Erkalten der Lösung steht diese als Edukt für die Darstellung von bimetalischen Kolloiden zu Verfügung.

Aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch einen externen Liganden erfolgt keine Isolierung des Rhodium-Kolloids.

6.5 Synthese eines unstabilisierten Goldsols

In einem 4 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 2 l bidestiliertes Wasser und 100 ml einer 1 % - Trinatriumcitratlösung (10 g Natriumcitrat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser) zum Sieden erhitzt. Zu dieser siedenden Lösung werden 45,2 ml einer 0,018 molaren HAuCl_4 -Lösung (3,54 g Au/l) gegeben und diese Lösung für 2 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Die intensive Gelbfärbung der Tetrachlorogoldsäure-Lösung verschwindet sofort bei Zugabe zu der

Reaktionslösung. Nach ca. 1 Min. färbt sich die Lösung violett. Die immer intensivere Färbung der Lösung geht innerhalb von 15 Minuten von violett kontinuierlich in weinrot über. Um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten, wird die Lösung noch 2 Stunden unter starkem Rückfluss gehalten.

Nach dem Erkalten der Lösung steht diese als Edukt für die Darstellung von bimetalischen Kolloiden zu Verfügung.

Aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch einen externen Liganden erfolgt keine Isolierung des Gold-Kolloids.

6.6 Synthese von 25,5 nm Gold-Kolloiden

Die Darstellung des Gold-Kolloids erfolgt analog der unter 6.4 angegebenen Synthese.

Nach Abschluss der Reduktion wird das auf 30 °C abgekühlte Reaktionsgemisch mit 1 g TPPTS als Stabilisator versetzt und für 24 Stunden intensiv gerührt. Die so stabilisierte kolloidale Gold-Lösung wird auf ca. 350 ml eingeeengt und 150 ml Ethanol p.a. als Fällungsmittel zugegeben.

Das entstandene Gold-Kolloid wird durch Zentrifugation für 30 min bei 4000 U/min abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 75 mg eines goldenen metallisch-glänzenden Feststoffes.

6.7 Synthese eines unstabilisierten Palladiumsols

In einem 4 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 2 l bidestilliertes Wasser und 100 ml einer 3 % - Trinatriumcitratlösung (30 g $\text{Na}_3\text{-citrat} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser) zum Sieden erhitzt. Zu dieser siedenden Lösung werden 14,5 ml einer 0,047 molaren H_2PdCl_4 -Lösung (5 g Pd/l) gegeben und diese Lösung für 48 Stunden unter starkem

Rückfluss gehalten. Mit verdünnter NaOH-Lösung wird ein pH-Wert von 7,2 eingestellt. Die intensive Gelbfärbung der Tetrachloropalladium(II)säure wechselt im Verlauf der Reduktion nach dunkelbraun. Um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten wird die Lösung insgesamt für 48 Stunden unter starkem Rückfluss gehalten. Nach dem Erkalten der Lösung steht diese als Edukt für die Darstellung von bimetallischen Kolloiden zu Verfügung. Aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch einen externen Liganden erfolgt keine Isolierung des Palladium-Kolloids.

6.8 Synthese von stabilisierten 18 nm Palladium-Kolloiden

Die Darstellung der Palladium-Kolloide erfolgt analog der unter 6.6 angegebenen Darstellungsmethode.

Nach Abschluß der Reduktion wird das auf 30 °C abgekühlte Reaktionsgemisch mit 1 g TPPTS als Stabilisator versetzt und für 24 Stunden intensiv gerührt. Die so stabilisierte kolloidale Palladium-Lösung wird auf ca. 200 ml eingeeengt und 200 ml Ethanol p.a. als Fällungsmittel zugegeben.

Die entstandenen Gold-Kolloide werden durch Zentrifugation für 30 min bei 4000 U/min abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 78 mg eines schwarzen metallisch-glänzenden Feststoffes.

Dies entspricht 70 % des eingesetzten Palladiums, bezogen auf einen Palladiumgehalt von 73 %.

6.9 Synthese von 8,1 nm Palladium-Kolloiden

In einem 1 l N₂-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 600 ml bidestiliertes Wasser und 150 ml einer 10 % Trinatriumcitratlösung (100 g Natriumcitrat*2H₂O in 1 l Wasser) zum Sieden erhitzt. Zu dieser siedenden Lösung werden 10 ml einer 0,047 molaren H₂PdCl₄-Lösung (5 g Pd/l) gegeben.

Mit verdünnter NaOH-Lösung wird ein pH-Wert von 6,4 eingestellt, der während der ganzen Reduktionszeit konstant gehalten werden muss.

Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die anfänglich leicht gelb gefärbte Tetrachloropalladium(II)säure geht nach ca. 1 Stunde in eine bräunliche Färbung über, die sich im Verlaufe der Reduktion immer weiter vertieft.

Nach Abkühlen der Lösung auf 30 °C erfolgt die Zugabe von 1,5 g TPPTS als externen Stabilisator. Dieses Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden auf eine Temperatur von 30 °C gehalten.

Zur Isolierung des entstandenen Palladium-Kolloids wird die Lösung mit 800 ml Ethanol p.a. als Fällungsreagenz versetzt und für 30 min bei 4000 U/min abzentrifugiert. Die Trocknung des erhaltenen Palladium-Kolloids erfolgt im Vakuum.

Man erhält 60 mg eines schwarzen metallisch-glänzenden Feststoffes.

Dies entspricht 91 % des eingesetzten Palladiums, bezogen auf einen Palladiumgehalt von 76 %.

6.10 Synthese eines unstabilisierten Platinsols

In einem 4 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 2 l bidestiliertes Wasser und 100 ml einer 1 % - Trinatriumcitratlösung (10 g Natriumcitrat* 2 H₂O in 1 l Wasser) zum Sieden erhitzt. Zu dieser siedenden Lösung werden 12 ml einer 0,033 molaren H₂PtCl₆-Lösung (6,54 g Pt/l) gegeben und diese Lösung für 6 Stunden bei

Siedetemperatur gehalten. Dabei wird mit verd. NaOH-Lösung ein pH-Wert von 7,4 eingestellt. Nach ca. 30 Minuten nimmt die eine Braunfärbung an, die sich zunehmend vertieft. Um eine vollständige Reduktion zu erreichen, wird die Lösung für 6 Stunden unter starkem Rückfluss gehalten. Nach dem Erkalten der schwarzen Lösung steht diese als Edukt für die Darstellung von bimetalischen Kolloiden zu Verfügung.

Aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch einen externen Liganden erfolgt keine Isolierung des Platin-Kolloids.

6.11 Synthese von 3,2 nm Platin-Kolloiden

Die Darstellung des Platin-Kolloids erfolgt analog des unter 6.8 angegebenen Synthesewegs.

Nach Abschluss der Reduktion wird das auf 30 °C abgekühlte Reaktionsgemisch mit 1 g TPPTS als Stabilisator versetzt und für 24 Stunden intensiv gerührt. Die so stabilisierte Platin-Lösung wird auf ca. 100 ml eingeeengt und 300 ml Ethanol p.a. als Fällungsmittel zugegeben.

Das entstandene Platin-Kolloid wird durch Zentrifugation für 30 min bei 4000 U/min abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 120 mg eines schwarzen metallisch-glänzenden Feststoffes.

Dies entspricht 79 % des eingesetzten Platin, bezogen auf einen Platingehalt von 63 %.

6.12 Allgemeiner Syntheseweg der bimetallichen Kolloide

Die gesamte Reaktion wird unter einer Schutzgasatmosphäre (N_2) durchgeführt.

Durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Sauerstoff, der im eingesetztem Sol gelöst ist, entfernt.

Zu dem so behandelten Sol werden 600 ml bidestiliertes Wasser und 900 ml Ethanol p.a. ($= 7,749 \text{ mol}$) gegeben und die Lösung unter starkem Rückfluss zum Sieden erhitzt. Durch einen Feststoffzugabetrichter können unterschiedliche Mengen an $[Rh(CH_3COO)_2]_2 \cdot 2H_2O$, je nach gewünschter Dicke der Rhodiumschicht, zugegeben werden.

Dieses Reaktionsgemisch wird dann für 72 Stunden unter starkem Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anfänglich blau-grün gefärbte Lösung beginnt nach ca. 12 Stunden eine braune Farbe anzunehmen, die sich dann schnell vertieft.

Nach ca. 36 Stunden liegt eine schwarz gefärbte Lösung vor.

Nach Ablauf der 72 Stunden wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Isolierung des entstandenen bimetallichen Kolloides erfolgt nicht mehr unter einer Schutzgasatmosphäre, um die vorhanden freien Valenzen mit Sauerstoff abzusättigen.

Die erkaltete Reaktionslösung wird auf ca. 250 ml eingengt und 150 ml Ethanol als Fällungsreagenz hinzugegeben. Dieses Gemisch wird jeweils 30 min bei 4000 u/min abzentrifugiert. Der erhaltene Feststoff wird dann im Vakuum getrocknet.

6.13 Synthese von bimetallischen Pt/Rh-Kolloiden

Als Edukt wird ein Platinsol, das nach 6.10 dargestellt wurde, verwendet.
Folgende Mengen an $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden zugegeben:

gewünschte Schichtdicke (statistische Verteilung)	Masse $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg]	Stoffmenge [mol]
1 Schale	123	$3,78 \cdot 10^{-4}$
4 Schalen	305	$9,43 \cdot 10^{-4}$
7 Schalen	719	$2,22 \cdot 10^{-3}$

6.14 Synthese von bimetallischen Pd/Rh-Kolloiden

Als Ausgangsmaterial diente ein nach 6.7 hergestelltes Palladiumsol und folgende Mengen an $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden eingesetzt:

gewünschte Schichtdicke (statistische Verteilung)	Masse $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot$ $2 \text{H}_2\text{O}$ [mg]	Stoffmenge [mol]
1 Schale	96	$2,97 \cdot 10^{-4}$
4 Schalen	151	$4,68 \cdot 10^{-4}$
7 Schalen	285	$8,78 \cdot 10^{-4}$

6.15 Darstellung der verwendeten Katalysatoren^[18]

Die Darstellung der verwendeten Katalysatoren erfolgte nach folgender allgemeinen Versuchsvorschrift:

In einem 500 ml N₂-Kolben mit aufgesetzten 250 ml Tropftrichter mit Druckausgleich werden 5 g Aktivkohle in 180 ml Wasser suspendiert. Zu der erhaltenen Suspension werden 50 mg des jeweiligen Rhodium-Kolloids in 150 ml Wasser langsam zugetropft und die entstandene Lösung 3 Stunden intensiv gerührt, um eine Dotierung der Aktivkohle von ca. 1 % ($g_{Rh}/g_{Träger}$) zu erreichen. Danach wird der Katalysator mit einer Umkehrfritte von der klaren, farblosen Lösung abgetrennt und mindestens 48 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet, um anhaftende Wasserreste zu entfernen.

6.16 Durchführung der Hydrierung von 2-Hexin und 1-Hexen^[18]

Die Hydrierung von 2-Hexin und 1-Hexen wurde für jeden der Katalysatoren nach folgender allgemeiner Versuchsvorschrift durchgeführt:

Die jeweils benötigte Menge des verwendeten, getrockneten Katalysators wird in einem 25 ml N₂-Kolben mit Septum in 10 ml Ethanol suspendiert. Zu der Suspension werden 2 ml 2-Hexin ($=1,80 \cdot 10^{-2}$ mol), bzw. 2 ml 1-Hexen ($=1,59 \cdot 10^{-2}$ mol) gegeben und der N₂-Kolben an eine mit Wasserstoff gefüllte 150 ml - Gasbürette, die als Sperrmedium Wasser enthält, angeschlossen. Der Reaktionsverlauf wird durch eine regelmäßige Probennahme, mittels einer 2 µl-GC-Spritze durch das Septum festgehalten.

Die entnommenen Proben werden mittels Gaschromatographie untersucht.

7 Literaturangabe

- /1/ T. Graham, Phil. Trans. R. Soc. 181 (1861)
- /2/ G. Schmid, Structure and Bonding 62 (1985) 51-85
- /3/ E. Manegold, Allgemeine und angewandte Kolloidchemie, Band 1, Chemie und Technik Verlags-GmbH, Heidelberg 1958
- /4/ J.J. Beaver, R.H. Muller, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 306
- /5/ CD Römpp Chemie Lexikon Version 1.0 1995
- /6/ H.-D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Weinheim 1994
- /7/ G. Brezesinski, H.-J. Mögel, Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford 1993
- /8/ H. Sonntag, Kolloidkunde, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1977
- /9/ A. Lehnert, Diplomarbeit, Universität Essen (1988)
- /10/ C. Larpent, H. Patin, J. Mol. Catal. 44 (1988) 191
- /11/ G. Paal, Chem. Ber. 50 (1917) 722-737
- /12/ A. Gutbier, E. Leutheuser, Z. anorg. allg. Ch. 149 (1925) 181-190
- /13/ M. Komiyama, H. Hirai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (1983) 2833-2834
- /14/ L. Hernandez, F. F. Nord, J. Colloid Sci. 3 (1948) 363-375
- /15/ Y. Nakao, K. Kaeriyama, J. Coll. Interf. Sci. 110 (1986) 82-87
- /16/ H. Bönнемann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, Angew. Chem. 102 (1991) 1344-1346
- /17/ F. Lantermann, Dissertation, Universität Essen (1995)
- /18/ R. Stahlhut, Diplomarbeit, Universität Essen (1997)
- /19/ W.O. Milligan, R.H. Morris JACS 86 (1964) 3461

- /20/ H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Vieweg-Verlag, 2. Auflage, Braunschweig, Wiesbaden 1980
- /21/ D. Beischer, F. Krause, Naturwissenschaften 51 (1937) 825
- /22/ B.F. G. Johnson, Transition Metal Clusters, Chichester Wiley 1980
- /23/ J. G. Ulan, W. F. Maier, J.Mol.Catal. (1989) 243...261
- /24/ H.B. West, Dissertation, Universität Essen 1995
- /25/ M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, Coll. Surf. 5 (1982) 2009-225
- /26/ H. Bönnemann, R. Brinkmann, R. Köppler, P. Neiteler, J. Richter, Adv. Mater. 4 (1992) 804-806
- /27/ C.-K. Tan, V. Newberry, T.R. Webb, C.A. McAuliffe, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1987) 1299-1303
- /28/ H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, J. Macromol. Sci.-Chem. A12 (1978) 1117-1141
- /29/ F. Lantermann, Dissertation, Universität Essen (1995)
- /30/ J.G. Norman, H.J. Kolari, JACS (1978) 791-799
- /31/ F.A. Cotton, B.G. DeBoer, M.D. LaPrade, J.R. Pipal, D.A. Ucko, Acta Crystallogr. Sect. B 27 (1971) 1964
- /32/ J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, Disc.Faraday Soc. 11 (1951) 55
- /33/ M. Mabucht, T. Takenaka, Y. Fujiyoshi, N. Uyeda, Surf. Sci. 119 (1982) 150
- /34/ G. Frens, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250 (1972) 736
- /35/ A. Lehnert, Dissertation, Universität Essen (1991)
- /36/ Handbook of Chemistry and Physics 64th Edition, (1983)
- /37/ C. Larpent, R. Dubard. H. Patin, New J. Chem. 12 (1988) 907-913
- /38/ R. Zsigmondy, Z. Anorg. und Allgem. Chem. (1917) 105
- /39/ R. Zsigmondy, P.A. Thiessen, Das kolloidale Gold,

- Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1925)
- /40/ M. Boudart, Chem. Rev. 95 (1995) 661-666
- /41/ V.K.M. Maihack, Dissertation, Universität Essen (1996)
- /42/ Periodensystem der Elemente, VCH Weinheim (1992)
- /43/ T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson, T. Glass, W. Bebout,
Inorg. Chem. 31 (1992) 2667-2670

Die Experimente zur vorliegende Arbeit wurden von Juni 1997 bis März 2001 am Institut für Anorganische Chemie im Fachbereich 8 der Universität GH Essen durchgeführt.

Die Arbeit stand unter der Leitung von

Prof. Dr. G. Schmid

Für die jederzeit gewährte großzügige Unterstützung, und das er mir mit vielen Diskussionsbeiträgen immer hilfreich zur Seite gestanden hat möchte ich ihm herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Meyer-Zaika für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Frau V. Hiltenkamp und Frau K. Brauner für die Durchführung der nicht immer einfachen Elementaranalysen.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name:	Herr Rainer Stahlhut
geboren am:	20.05.1967 in Essen
Familienstand:	ledig
Nationalität:	deutsch
Konfession:	evangelisch

Schulbildung

Aug 1973 – Jul 1977	Besuch der Grundschule an der Fürstinenstrasse in Gelsenkirchen
Aug 1977 – Jun 1988	Besuch des Grillo-Gymnasiums in Gelsenkirchen, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

Sep 1988 – Feb 1997	Studium: Chemie an der Universität GH Essen Fachgebiet: Anorganische Chemie Titel der Diplomarbeit: Synthese von ligandstabilisierten Rhodium-Kolloiden
Oct 1997 – Dez 2001	Promotion Titel der Dissertation: Synthese von ligandstabilisierten Palladium/Rhodium- und Platin/Rhodium-Nanoteilchen und deren Verwendung als Katalysatoren

Beruflicher Werdegang

Mrz 1997 – Sep 1997	Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität GH Essen
Oct 1997 – Nov 2000	Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität GH Essen
Dez 2000 – Nov 2001	Lehraufträge im Fachbereich Anorganische Chemie an der Universität GH Essen

